



# Étude et contrôle cohérent du champ proche optique de milieux diélectriques désordonnés et de films semi-continus métal-diélectriques

Pierre Bondareff

## ► To cite this version:

Pierre Bondareff. Étude et contrôle cohérent du champ proche optique de milieux diélectriques désordonnés et de films semi-continus métal-diélectriques. Optique [physics.optics]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066697 . tel-01275720

**HAL Id: tel-01275720**

**<https://theses.hal.science/tel-01275720>**

Submitted on 18 Feb 2016

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité

**Optique physique expérimentale**

(ED 389 - La Physique de la Particule à la Matière Condensée)

Préparée à l'INSTITUT LANGEVIN - ONDES ET IMAGES

Présentée par

**Pierre BONDAREFF**

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Étude et contrôle cohérent du champ proche optique  
de milieux diélectriques désordonnés et de films  
semi-continus métal-diélectriques**

Soutenue le 18 juillet 2014

devant le jury composé de :

M. BRASSELET	Sophie	Rapporteur
M. QUIDANT	Romain	Rapporteur
M. COTE	Denis	Examineur
M. SAPIENZA	Riccardo	Examineur
M. LAVERDANT	Julien	Examineur
M. GRESILLON	Samuel	Directeur de thèse
M. GIGAN	Sylvain	Co-directeur de thèse



Except where otherwise noted, this work is licensed under  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/>



---

## Remerciements

---

Je remercie M. Finck, directeur de l'Institut Langevin, de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Un vent de dynamisme a soufflé entre ces murs pendant mes trois années de thèse, qui a été très motivant au quotidien.

Merci aussi à S. Brasselet et R. Quidant d'avoir bien voulu rapporter mon travail de thèse et à R. Sappienza, J. Laverdant et D. Cote d'avoir accepté d'être examinateur pour ma soutenance.

Je dois l'impulsion scientifique à Samuel Grésillon et Sylvain Gigan, mes deux directeurs de thèses. Je sais que la route n'a pas été un long fleuve tranquille pendant ces trois années lorsqu'il a fallu repenser les directions de mes recherches. J'ai pu rebondir grâce à leur aide, et aussi à celle de Rémi Carminati, et nous avons finalement réussi à trouver notre route. Je les remercie aussi de m'avoir ouvert au monde de la recherche, que j'associe à un lieu de rencontre et de partage des résultats à travers des conférences internationales. Le partage avait aussi lieu chaque semaine lors des réunions de la "Gigan Team", très chaleureuses, qui remotivaient toujours si besoin ! Je retiendrai sans aucun doute le slide "self-explanatory", très débattu.

Deux personnes ont contribué de manière importante à la réussite de ma thèse dans des moments clés : Giorgio Volpe et David Martina. Je les remercie d'avoir été là quand il fallait, et avec de très bonnes idées. De manière générale ils ont été présents dans ces années de doctorat à mon plus grand plaisir.

Je remercie E. Lacaze de l'Institut des NanoSciences de Paris pour m'avoir laissé utiliser l'AFM lors des mesures sur les surfaces d'or et d'argent. Je remercie aussi le Laboratoire de Physique et mécanique des milieux hétérogènes de l'ESPCI pour m'avoir permis de faire des moules en PMMA. Je remercie aussi Jan Renger de The Institute of Photonic Sciences à Barcelone pour m'avoir fabriqué un échantillon d'or désordonné pour un test.

Lors des premiers mois de la thèse, certains doctorants m'ont permis très rapidement d'être impliqué dans la vie du laboratoire et en particulier Salma Farahi, Sarah Suck, Etienne Castanié, Karla Balaa. Je les remercie pour leur sens de l'accueil et de l'ouverture. Si l'on parle de la vie du laboratoire, je souhaite bien sûr remercier chaleureusement ceux qui l'orchestre année après année : l'équipe de gestionnaires avec Christelle, Delphine et une mention spéciale pour Lorraine ainsi que l'équipe des inclassables avec Patricia et

Emmanuel L.

Je remercie bien entendu tous ceux qui ont partagé mon quotidien au laboratoire : Giorgio, David, Marc, Sébastien B, Nicolas B, Alex, Hugo, Thomas C, Ori, Daria, Ariadna, Emilie, Hoa, Léo, Baptiste, Amaury, Laurent, Camille, Nicolas V. Je remercie aussi tous les autres doctorants que j'ai côtoyé, post-docotorants et chercheurs du laboratoire qui ont contribué à rendre ce lieu de travail plus qu'un simple laboratoire.

Je souhaite remercier mes parents qui m'ont guidé au cours de ces vingt huit dernière années de la meilleure façon qui soit pour me laisser évoluer jusqu'à l'aboutissement de cette thèse. J'admire particulièrement cette esprit de liberté qui m'a toujours été transmis et souhaite ne jamais l'oublier.

Enfin, je remercie Candice pour son soutien indéfectible, ainsi que mes amis et mon frère.

# Table des matières

<b>Introduction</b>	<b>v</b>
<b>1 Introduction aux milieux désordonnés</b>	<b>1</b>
1.1 Théorie de la diffusion des milieux diélectriques 3D . . . . .	4
1.1.1 Introduction . . . . .	4
1.1.2 Description statistique . . . . .	8
1.1.3 Champ proche optique . . . . .	11
1.1.4 Mesure de $I_t$ . . . . .	13
1.1.5 Résumé . . . . .	15
1.2 Théorie des systèmes désordonnés 2D metal-diélectriques . . . . .	15
1.2.1 Introduction : les plasmons sur des systèmes simples . . . . .	15
1.2.2 Théories pour prendre en compte le désordre - limites . . . . .	25
1.2.3 Résultats théoriques importants autour de la percolation . . . . .	29
1.2.4 Bilan . . . . .	31
1.3 Combattre le désordre par le contrôle du front d'onde . . . . .	32
1.3.1 Principe du contrôle de front d'onde . . . . .	32
1.3.2 Contrôle de systèmes 3D diélectriques . . . . .	33
1.3.3 Contrôle sur systèmes 2D métal-diélectriques . . . . .	39
<b>2 Champ proche optique d'un système désordonné diélectrique 3D</b>	<b>41</b>
2.1 La technique SNOM . . . . .	43
2.1.1 Théorie : couplage fort vs couplage faible . . . . .	43
2.1.2 Présentation rapide des différentes techniques SNOM . . . . .	44
2.1.3 Le montage . . . . .	52
2.2 Optimisation de l'état de surface . . . . .	56
2.2.1 Un besoin pour lutter contre les artefacts topologiques . . . . .	56
2.2.2 Techniques de fabrication . . . . .	57
2.2.3 Bilan et choix privilégié . . . . .	60
2.3 Mesure sur ZnO . . . . .	62
2.3.1 Mesures . . . . .	62
2.3.2 Discussion . . . . .	63
2.4 Tentative de focalisation . . . . .	64
2.4.1 Montage . . . . .	64
2.4.2 Stratégies pour optimiser un signal . . . . .	66

<b>3 Étude de la longueur d'interaction sur un film désordonné métal-diélectrique</b>	<b>69</b>
3.1 La technique d'imagerie plasmonique par microscopie . . . . .	71
3.1.1 Point de départ : la microscopie de fuite . . . . .	71
3.1.2 Avantages et limites . . . . .	74
3.2 Fabrication et caractérisation des échantillons . . . . .	74
3.2.1 Fabrication . . . . .	75
3.2.2 Caractérisation . . . . .	76
3.3 Montage . . . . .	79
3.4 Étude des modes propagatifs . . . . .	81
3.4.1 Longueur d'interaction . . . . .	81
3.4.2 Nombre de modes disponibles . . . . .	86
3.4.3 Comparaison avec les expériences de champ proche . . . . .	89
<b>4 Focalisation sur un film désordonné métal-diélectrique</b>	<b>91</b>
4.1 La T.P.L. pour révéler les hot-spots . . . . .	93
4.1.1 Détail sur ce processus non-linéaire . . . . .	93
4.1.2 Exemple de T.P.L. sur un échantillon déterministe . . . . .	98
4.2 Montage . . . . .	99
4.2.1 Des montages pour manipuler les modes plasmoniques . . . . .	99
4.2.2 Montage réalisé . . . . .	103
4.2.3 Stabilité du système . . . . .	105
4.3 Résultats de focalisation . . . . .	106
4.3.1 Influence de l'algorithme . . . . .	106
4.3.2 Efficacité de focalisation . . . . .	108
4.3.3 Une focalisation "spatiale" . . . . .	109
4.4 Utilisation du SNOM pour mesurer en champ proche . . . . .	111
4.4.1 Mesure de hot-spots . . . . .	111
4.4.2 Dérive mécanique . . . . .	112
4.4.3 Contrôle du front d'onde couplé au montage SNOM . . . . .	114
<b>Conclusion et Perspectives</b>	<b>117</b>
<b>A Système désordonné 2D métal-diélectrique, relation entre la variance du champ électrique et la variance de l'intensité</b>	<b>119</b>
<b>B Calibration du système d'imagerie dans le chapitre 3</b>	<b>123</b>
<b>C Influence de la longueur d'onde sur la focalisation sur les films désordonnés 2D métal-diélectrique</b>	<b>125</b>
<b>Références</b>	<b>129</b>

---

## Introduction

---

« **L**e désordre est simplement l'ordre que nous ne cherchons pas. » (H.Bergson). Le désordre apparaît spontanément et ne nécessite souvent que peu d'effort, des feuilles sur un bureau désordonné par exemple. Qui plus est, le désordre est synonyme de diversité des phénomènes. Il paraît donc un sujet d'étude idéal !

En physique, le désordre a longtemps été mal-aimé, jusqu'à l'apparition des outils statistiques. A partir de là, un certain nombre de domaines ont pu bénéficier de fortes avancées tout en travaillant sur des variables à priori "désordonnées", la thermodynamique statistique par exemple. Le désordre apporte une nouvelle physique, en particulier en optique. Les interactions entre la lumière et la matière désordonnée, de nature aléatoire, ont longtemps été négligées. Aujourd'hui, un grand nombre de travaux ont été réalisés sur la transmission de la lumière à travers les milieux désordonnés comme le brouillard, les couches de peintures, les réflexions sur des surfaces rugueuses,..., en observant la distribution spatiale de l'intensité lumineuse en sortie des systèmes, loin de la surface (plusieurs longueurs d'ondes). Lorsque par contre, on souhaite s'intéresser à ce qu'il se passe à quelques nanomètres de la surface d'un échantillon, tout devient plus compliqué, et les équations de diffraction de Fresnel ne sont plus suffisantes. C'est pourquoi il existe des recherches actives sur ce sujet à la fois théoriques et expérimentales et c'est dans le cadre de l'exploration de cette nouvelle physique que s'inscrit mon projet de thèse. A l'Institut Langevin, le désordre est aussi étudié dans d'autres domaines que l'optique, par exemple en acoustique, onde THz, onde IR. Dans mon travail de thèse, j'ai travaillé sur des milieux désordonnés à des longueurs d'ondes visibles.

J'ai utilisé deux types d'échantillons désordonnés :

- Des milieux 3D désordonnés diélectriques
- Des films 2D désordonnés métal-diélectriques

Le premier est un échantillon qui se veut une modélisation de milieux désordonnés plus naturels comme les tissus humains par exemple. L'étude de cet échantillon est donc un apport pour l'interaction entre la lumière et les milieux biologiques, le domaine de l'imagerie est le principal bénéficiaire. Le deuxième échantillon est lui un échantillon typique du domaine de la plasmonique, un domaine tourné vers des applications de détection, de traitement de l'information, de communication. Mes travaux portent sur l'étude et le



contrôle, dont je préciserai l'étendue, du champ proche optique de ces matériaux.

Le champ proche optique est un domaine qui date d'une trentaine d'année et qui a commencé expérimentalement par une mesure optique effectué à l'aide d'un système de type AFM (Atomic Force Microscopy ou Microscopie par force atomique). Le principe est d'apporter grâce à des contrôleurs piezo-électrique un pointe très fine suffisamment proche de la surface pour qu'elle puisse ressentir les force de Van der Valls. A partir de cet instant, la pointe devient un outil de mesure topologique. En 1982, Dieter W. Pohl a enregistré un signal optique qui provenait de cette pointe. C'était la première mesure d'un signal optique de champ proche. L'intérêt majeur du champ proche avait déjà été imaginé quelque dizaines d'années avant par A. E. Synge (1928) : la limite de diffraction peut être dépassée, c'est-à-dire qu'il est possible dans cette région de l'espace de générer des structures optiques plus petites que cette limite. E. Abbe, a écrit en 1876 à propos du critère de Rayleigh : *"Il se peut que dans l'avenir, l'esprit humain découvre des processus et des forces permettant de franchir ce mur qui nous parait actuellement infranchissable. Je pense personnellement que cela se fera. Mais en même temps, je crois que quel qu'il soit, l'outil qui nous permettra d'étudier l'infiniment petit de manière plus efficace que notre microscope actuel n'aura en commun avec lui que le nom"*. Cet outil est le microscope de champ proche.

Différentes études de champ proches ont déjà été réalisées sur les échantillons que j'utilise et ont montrées des propriétés intéressantes de champ proche observables en terme de localisation spatiale. Sur les films métal-diélectriques par exemple, des zones de champs très forts et localisées sur quelques  $nm^2$  existent et sont utilisées pour améliorer des signaux Raman (SERS). Mais, pour une onde incidente donnée, la distribution spatiale de l'intensité de champ proche est désordonnée et liée à l'échantillon, elle n'est donc pas contrôlable. Dans ma thèse, nous proposons l'utilisation d'un modulateur spatial de lumière (acronyme anglais : SLM) qui contrôle le front de l'onde incidente à ces échantillons pour manipuler la distribution d'intensité en champ proche de l'échantillon.

Ce manuscrit est organisé en quatre chapitres. Dans le premier chapitre, je vais décrire les échantillons désordonnés sur lesquels j'ai travaillé. Je vais aussi introduire les spécificités de leur champ proche et l'utilisation que l'on peut faire d'un modulateur spatial de lumière. Nous verrons que des expériences de contrôle du front d'onde incident ont déjà été réalisées sur des échantillons plasmoniques mais avec des techniques qui imposent de fortes contraintes sur la fabrication des échantillons et souvent qui ne marchent que sur une bande passante spectrale assez faible. Nous verrons que le désordre permet de s'affranchir de ces contraintes.

Le deuxième chapitre sera consacré à l'étude de champ proche de milieux désordonnées 3D diélectriques. Le montage repose sur un microscope de champ proche couplé à un modulateur spatial de lumière. La mesure de microscopie de champ proche peut vite être faussée par la rugosité des échantillons, c'est pourquoi une partie importante de ce chapitre sera consacrée à la fabrication d'échantillons les moins rugueux possibles. La fin du chapitre sera relative au contrôle du front d'onde et nous verrons les difficultés que j'ai rencontrées pour contrôler le signal de champ proche optique sur ces échantillons. La suite du manuscrit est sur les films désordonnés métal-diélectriques.

Sur les films, une question importante pour le contrôle est l'extension spatiale des modes.

Le troisième chapitre est relatif à cette question qui n'avait pas été résolue expérimentalement à notre connaissance. Pour y arriver, nous avons utilisé un montage basé sur un microscope inversé pour venir exciter l'échantillon et un modulateur spatial de lumière pour contrôler le front d'onde incident. En se plaçant dans une configuration adéquate, nous ferons une étude de la longueur d'interaction des films en fonction de la fraction surfacique métallique (ratio de la surface occupée par le métal et de la surface totale) et nous verrons qu'une valeur particulière de la fraction surfacique appelée percolation permet d'atteindre de grandes valeurs de longueur d'interaction autour de la percolation.

Enfin, dans le quatrième chapitre, je présenterai comment le contrôle de front d'onde permet d'optimiser l'intensité sur la surface de l'échantillon en champ proche. Pour cela, j'utiliserai la technique d'imagerie de la luminescence à deux photons (acronyme anglais : TPL ou TPPL), qui permet d'imager les modes plasmoniques de champ proche, couplé à l'utilisation du SLM. Nous pourrions penser d'après le précédent chapitre que la meilleure fraction surfacique pour contrôler le champ proche serait celle où les longueurs d'interactions sont les plus grandes mais non verrons qu'il existe des valeurs de fraction surfaciques encore plus propices pour obtenir de grandes valeurs d'optimisation. Nous discuterons aussi de la différence entre ces valeurs et celle obtenue dans le chapitre précédent, en nous appuyant sur une évaluation du nombre de modes accessibles au contrôle en fonction de la fraction surfacique.



# CHAPITRE 1

---

## Introduction aux milieux désordonnés

---

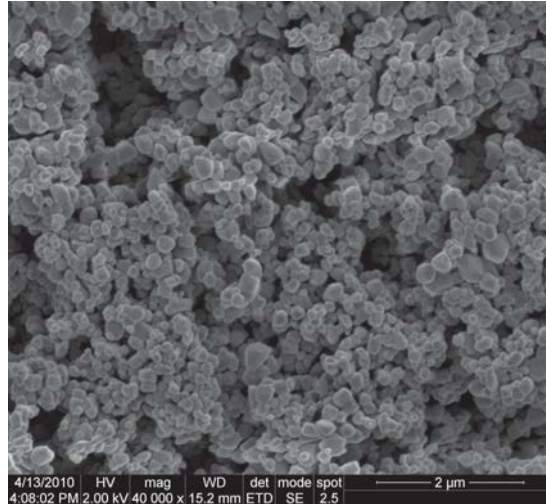
### Table des matières

1.1	Théorie de la diffusion des milieux diélectriques 3D . . . . .	4
1.1.1	Introduction . . . . .	4
	Le phénomène de diffusion . . . . .	4
	Théorie de Mie . . . . .	6
1.1.2	Description statistique . . . . .	8
	Intérêt de la fonction de Green . . . . .	8
	La diffusion multiple . . . . .	9
1.1.3	Champ proche optique . . . . .	11
1.1.4	Mesure de $I_t$ . . . . .	13
	Le cône de rétro-diffusion cohérente . . . . .	13
	La mesure de transmission totale . . . . .	14
	Mesure de contraste avec une source laser à largeur spectrale variable . . . . .	15
1.1.5	Résumé . . . . .	15
1.2	Théorie des systèmes désordonnés 2D metal-diélectriques . . . . .	15
1.2.1	Introduction : les plasmons sur des systèmes simples . . . . .	15
	Le plasmon de surface / plasmon délocalisé . . . . .	16
	Le plasmon de surface localisé . . . . .	22
1.2.2	Théories pour prendre en compte le désordre - limites . . . . .	25
	Modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman . . . . .	26
	Modèles quasi-statiques . . . . .	27
	Modèles avec retards . . . . .	27
1.2.3	Résultats théoriques importants autour de la percolation . . . . .	29
1.2.4	Bilan . . . . .	31
1.3	Combattre le désordre par le contrôle du front d'onde . . . . .	32
1.3.1	Principe du contrôle de front d'onde . . . . .	32

1.3.2	Contrôle de systèmes 3D diélectriques . . . . .	33
	Processus itératifs . . . . .	34
	Approche matricielle . . . . .	37
	Conclusion . . . . .	37
1.3.3	Contrôle sur systèmes 2D métal-diélectriques . . . . .	39

---





**Figure 1.1** – Image en microscopie électronique à balayage d’un échantillon 3D de ZnO (réalisé à ICFO, Barcelona)

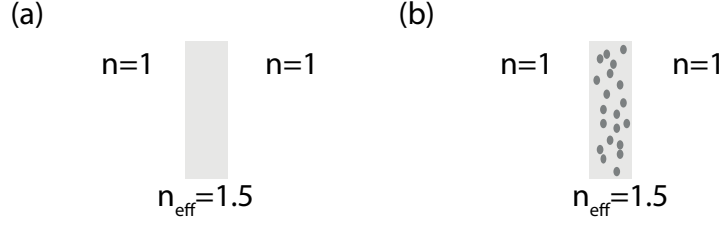
Les milieux optiquement diffusants sont complexes par nature et vont être au centre de cette thèse. Ils peuvent être de toutes natures (diélectrique, métalliques, métalliques et diélectriques) et de toutes tailles. Dans le cas des matériaux diélectriques, nous allons étudier des échantillons 3D, ce qui nous permet de bénéficier des effets de la diffusion multiple que je vais décrire dans ce premier chapitre. Nous allons aussi étudier des milieux 2D métal-diélectriques car leurs propriétés de résonances permettent d’observer des phénomènes complexes, plus complexes que de la diffusion simple à travers un film diélectrique. Ce premier chapitre a pour objectif de présenter ces phénomènes et d’introduire l’intérêt de ces deux types d’échantillons.

## 1.1 Théorie de la diffusion des milieux diélectriques 3D

### 1.1.1 Introduction

#### Le phénomène de diffusion

Avant de rentrer dans la description des interactions en milieu désordonné diélectrique, voici une image prise avec un microscope électronique à balayage d’un échantillon d’oxyde de zinc (figure 1.1) au laboratoire ICFO à Barcelone. Il est représentatif d’un milieu diélectrique désordonné 3D. Nous allons voir en modélisant ce milieu que ce système induit des interactions entre la lumière et la matière régies par des interactions élastiques. Sur cette figure 1.1 nous voyons des particules de ZnO (oxyde de Zinc) enchevêtrées les unes dans les autres de manière désordonnées. La présence de ces particules change totalement le comportement de la lumière : comparons par exemple le comportement d’une couche de  $50\ \mu\text{m}$  de ZnO désordonnée et une couche de  $50\ \mu\text{m}$  de ZnO homogène (figure 1.2). Dans le cas du milieu homogène, la transmission est régie à chaque interface par les coefficients



**Figure 1.2** – Transmission à travers un milieu diélectrique (a) d'indice  $n = 1$ , homogène de  $50 \mu m$  d'épaisseur (b) d'indice  $n_{eff} = 1,5$ , désordonné composé de petites particules avec  $n = n_{eff}$

de Fresnels, par exemple pour la transmission

$$T = \frac{4nn_{eff}}{(n + n_{eff})^2} \quad (1.1)$$

et ne dépendra pas de l'épaisseur du milieu mais seulement du nombre d'interfaces, ici 2. Le coefficient de transmission en énergie sera de 0,92 en prenant pour l'indice de l'air  $n = 1$  et l'indice moyen du milieu  $n_{eff} = 1,5$ . Dans le cas du milieu inhomogène de même indice moyen, de même épaisseur, où les particules sont petites devant la longueur d'onde (quelque centaines de nanomètres) et désordonnées, la transmission mesurée sera de l'ordre de  $10^{-3}$  et diffusée de manière complexe (speckle). Cette transmission est dû à la loi d'Ohm optique qui régit la transmission en  $l_{tr}/L$  où  $L$  est l'épaisseur du milieu et  $l_{tr}$  est la longueur de transport du milieu (longueur typique traduisant la distance à laquelle l'onde perd la connaissance de sa direction d'entrée dans le milieu) qui sera définie proprement lors de l'introduction de l'équation (1.15) [1, 2]. Cette loi est le résultat de l'effet des particules sur la propagation de la lumière régit par la loi de transport de l'énergie lumineuse dans le cas de la diffusion multiple et aléatoire.

Ces particules diélectriques vont individuellement être supposées non-absorbantes dans le domaine spectral d'étude (lumière visible). Une excellente manière de s'en convaincre expérimentalement est d'observer leur couleur, une poudre bien blanche est une information suffisante pour savoir qu'une poudre est non-absorbante. C'est le cas pour le ZnO par exemple. En effet, s'il y avait une absorption à une longueur d'onde donnée, la poudre deviendrait coloré, et s'il y avait une absorption large bande, elle aurait un aspect gris. Chacune des particules peut être considérée comme un diélectrique qui va agir comme un diffuseur local. Une particule élémentaire se comporte de manière complexe, ces particules étant différentes en forme et taille. Chacune d'entre elles va donc se comporter différemment. De manière générale, cette interaction entre le champ électrique incident et diffusé peut être modélisée par une fonction d'amplitude [3] :

$$S(\theta, \phi) = s.e^{i\sigma}. \quad (1.2)$$

Les termes d'amplitude  $s$  et de phase  $\sigma$  sont à priori complexe mais ces variables vont suivre une statistique de distribution. Dans le cas le plus simple,  $s=1$  et  $\sigma$  suit une distribution uniforme sur  $[0, 2\pi]$ . Cela correspond au cas d'une particule non-absorbante et très petite devant la longueur d'onde. Cette statistique permettra de dégager des prédictions



sur des grandeurs macroscopiques comme la transmission totale dans le cas d'un grand nombre de particule.

Il existe un cas particulier très connu concernant la diffusion de petites particules comparées à la longueur d'onde dans un milieu dilué ou peu compact. C'est la diffusion de Rayleigh qui occure dans le ciel et qui va lui donner sa couleur bleue. Dans ce cadre, l'interaction de chaque particule va être décrite par un dipôle quasi-statique qui rayonne. C'est une interaction élastique puisque le champ rayonné aura la même pulsation que le champ incident. De plus, en moyenne, une seule particule interagira avec un seul photon entre le point source et l'observateur. Le calcul peut donc se réduire au calcul de l'action d'un champ électrique sur un dipôle. Cette situation s'appelle de la diffusion simple (voir référence [3] chapitre "Rayleigh-Gans Scattering").

Après avoir vu cette situation simple, nous pouvons complexifier dans deux directions pour aller vers des situations plus réalistes :

- Changer la taille ou la forme de la particule diffusante élémentaire
- Densifier les particules et ainsi quitter le domaine de la diffusion simple

Nous allons voir dans les deux paragraphes suivant comment prendre en compte ces changements pour décrire de façon plus réaliste les milieux d'études que j'ai utilisés dans ma thèse.

### Théorie de Mie

Lorsque les tailles de particules augmentent et deviennent comparable ou supérieur à la longueur d'onde, nous devons tenir compte du déphasage de l'onde incidente au sein de la particule, nous ne sommes donc plus dans le régime quasi-statique. La théorie de Mie répond à cette problématique de la manière suivante :

Partons de l'équation de Helmholtz qui régit la propagation des ondes en espace libre :

$$\Delta \vec{\Psi} + n^2 k^2 \vec{\Psi} = 0. \quad (1.3)$$

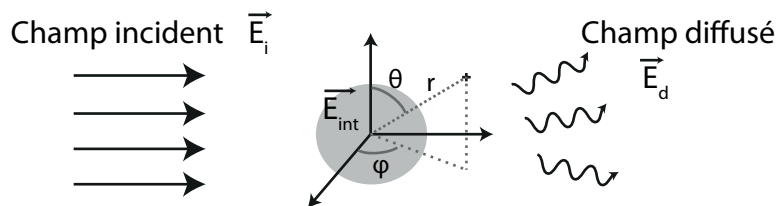
Cette équation très générale est solution des équations de Maxwell. Nous allons utiliser une base adaptée pour des problèmes à symétrie sphérique pour résoudre cette équation plutôt que d'utiliser des solutions de type ondes planes. Les solutions de cette équation (1.3) peuvent être décomposées sur la base des ondes sphériques :

$$\cos(l\phi) P_n^l(\cos(\theta)) z_N(mkr), \sin(l\phi) P_n^l(\cos(\theta)) z_N(mkr) \quad (1.4)$$

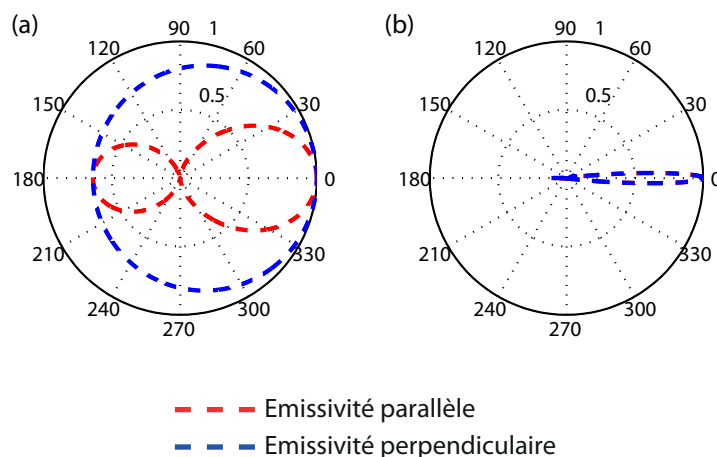
où  $n, l$  sont des entiers, avec  $n, l \geq 0$ ,  $P_n^l$  est le polynôme de Legendre et  $z_N$  est la fonction de Bessel sphérique. Les paramètres physiques sont  $m$  l'indice du milieu,  $k$  le nombre d'onde, dans le vide  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ , et les coordonnées sphériques  $(r, \theta, \varphi)$ . La solution générale de l'équation (1.3) est alors une combinaison linéaire des fonctions de l'équation (1.4). La méthode consiste à exprimer trois champs, représenté sur la figure 1.3 :

- le champ incident,
- le champ diffusé par la particule sphérique,
- le champ à l'intérieur de la particule.

Le champ total en un point à l'extérieur de la sphère diffusante est la somme du champ



**Figure 1.3** – Schéma de l'interaction d'une particule avec une onde incidente  $\vec{E}_i$ . La particule est représentée par le disque gris, dans lequel règne le champ  $\vec{E}_{int}$ . Le champ  $\vec{E}_d$  résulte de l'interaction de diffusion entre l'onde incidente et la particule



**Figure 1.4** – Diagramme d'émission pour une particule d'indice  $n=2$  dans l'air. Son rayon est (a)  $0,1\lambda$  et (b)  $10\lambda$  pour une longueur d'onde de  $633\text{nm}$ . Les pointillés représentent la fraction d'énergie lumineuse émise à l'angle  $\theta$ , qui est figure 1.3 l'angle d'observation par rapport au champ incident. La source est une onde plane qui provient de la gauche de la particule pour les deux cas.

incident et du champ diffusé. Je ne développerai pas ici le calcul qui se trouve dans différents livres de références notamment [3,4]. Notons tout de même que le point clef est l'utilisation des équations de continuité à la surface de la sphère diélectrique.

Je présente sur la figure 1.4 des diagrammes d'émission de deux particules : l'une beaucoup plus petite que la longueur d'onde et l'autre plus grosse. J'ai effectué ces calculs en me basant sur les équations proposés par [3].

La petite particule présente un diagramme quasi isotrope dans la direction perpendiculaire au plan d'incidence avec des lobes pour la direction parallèle. Cela se rapproche du diagramme d'émission classique d'un dipôle, à juste titre puisque qu'une toute petite particule se modélise par un dipôle. Quand, par contre, la particule est plus grande, le diagramme est fortement modifié et présente une forte anisotropie. L'énergie est alors principalement diffusée vers l'avant. Ceci est dû aux différences de phases conséquentes au sein de la particule qui vont créer des figures d'interférences prononcées en champ lointain et qui vont ainsi engendrer des diagrammes de diffusion complexes et éventuellement non isotrope.

La théorie de Mie nous montre qu'il est important de bien connaître les particules en présence et leur taille pour prédire leur diagramme de rayonnement. Nous verrons plus tard avec l'équation (1.16) que cette anisotropie peut être prise en compte lors de la

multi-diffusion par un terme correctif qui prendra en compte la statistique de diffusion non isotrope.

Intéressons-nous maintenant au cas où les particules sont compactées les unes sur les autres, comme c'est par exemple le cas sur l'image de la figure 1.1. Dans cette situation, un photon peut interagir plusieurs fois avec des particules diélectriques avant de sortir de l'échantillon, c'est le régime de la diffusion multiple. De nombreuses combinaisons de trajectoires deviennent alors possible pour qu'un photon sorte de l'échantillon. Malgré tout, une description statistique peut dégager des propriétés générales de ces milieux tel que la constante de diffusion de l'énergie électromagnétique, ou la distribution statistique d'intensité  $p(I)$  en sortie de l'échantillon. Nous allons voir dans les paragraphes suivant les outils pour décrire ces interactions complexes et ainsi dégager des paramètres généraux physiques.

### 1.1.2 Description statistique

#### Intérêt de la fonction de Green

Je vais commencer par présenter la fonction de Green d'un point de vue mathématique pour comprendre son intérêt physique :

La fonction de Green  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  est définie de manière générale [5, 6] comme étant la solution de :

$$O_{\vec{r}}G(\vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.5)$$

Où  $O_{\vec{r}}$  est un opérateur différentiel, et  $G(\vec{r}, \vec{r}')$  la fonction de Green. Dans le cas de l'électromagnétisme, la fonction de Green  $G(\omega, \vec{r}, \vec{r}')$  est la réponse impulsionnelle en tout point  $\vec{r}$  où  $\omega$  est la pulsation de la lumière et  $\vec{r}'$  est le point d'excitation. Dans le cadre de l'optique, l'opérateur différentiel qui nous intéresse est celui relié à l'équation d'onde c'est-à-dire  $\Delta + \frac{n^2}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2}$  soit  $\Delta + n^2 k^2$  avec  $n$  l'indice du milieu et  $k$  le nombre d'onde en considérant un développement en onde planes. Ce qui donne pour résumer :

$$(\Delta + n^2 k^2)G(\omega, \vec{r}, \vec{r}') = \delta(\vec{r} - \vec{r}') \quad (1.6)$$

On constate que cette équation est très semblable à :

$$(\Delta + n^2 k^2)\phi(\vec{r}) = \frac{q}{\varepsilon_0 \varepsilon} \quad (1.7)$$

qui est l'équation de Helmholtz appliquée au potentiel scalaire  $\phi$  dans laquelle on aurait substitué la source  $q$  par une source ponctuelle  $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$  en  $\vec{r}'$ .

La fonction de Green respectant l'équation des ondes (Helmholtz) va pouvoir être relié aux grandeurs habituelles, comme le champ électrique, assez directement [7].

Pour commencer, nous savons que le champ électrique  $\vec{E}(\omega, \vec{r})$  vérifie lui aussi l'équation des ondes :

$$(\Delta + n^2 k^2)\vec{E}(\omega, \vec{r}) = i\omega\mu_0\mu_r\vec{j}(\vec{r}) \quad (1.8)$$

En utilisant les propriétés des intégrales de la distribution de Dirac  $\delta(\vec{r} - \vec{r}')$  et en com-

binant l'équation 1.6 et 1.8, nous arrivons à l'expression d'une solution particulière de  $\vec{E}$  :

$$\vec{E}(\omega, \vec{r}) = i\omega\mu_0\mu_r \int G(\omega, \vec{r}, \vec{r}') \vec{j}(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (1.9)$$

Pour avoir le champ total, il faut ajouter la solution du champ homogène ce qui donne :

$$\vec{E}_{tot}(\omega, \vec{r}) = \vec{E}_0 + i\omega\mu_0\mu_r \int G(\omega, \vec{r}, \vec{r}') \vec{j}(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (1.10)$$

Cette relation permet donc de calculer le champ électrique en un point  $\vec{r}$  à partir de la connaissance des distributions de courant dans le milieu.

En partant de la relation entre le courant et le moment dipolaire  $\vec{j} = \frac{d\vec{p}}{dt}$ , le champ électrique dû à un dipôle peut ainsi être exprimé comme étant :

$$\vec{E}_{tot}(\omega, \vec{r}) = \vec{E}_0 + \omega^2\mu_0\mu_r G(\omega, \vec{r}, \vec{r}') \vec{p}(\vec{r}') \quad (1.11)$$

ou par plusieurs dipôles :

$$\vec{E}_{tot}(\omega, \vec{r}) = \vec{E}_0 + \omega^2\mu_0\mu_r \int G(\omega, \vec{r}, \vec{r}') \vec{P}(\vec{r}') d^3\vec{r}' \quad (1.12)$$

où  $\vec{P}(\vec{r}')$  est la densité de polarisation  $\vec{P}(\vec{r}') = \frac{d\vec{p}}{d^3\vec{r}'}$ . Nous venons donc de voir que la fonction de Green peut être relié facilement au champ électrique, à travers une source de courant, équation (1.10), ou des dipôles, équation (1.12). C'est une fonction très compacte qui permet d'exprimer de manière concise le champ, en tenant compte implicitement de la diffusion multiple dans le milieu, en n'importe quel point  $\vec{r}$  à l'exception des singularités qui apparaissent lorsque l'on va vouloir calculer le champ au niveau de la source (dipôle, courant...). Ceci s'explique puisque les particules ne peuvent jamais avoir une taille rigoureusement nulle, il est donc normal de ne pas calculer le champ en-deçà d'une certaine taille où la physique classique (Maxwell) n'a plus de raison de s'appliquer.

La fonction de Green est une fonction qui est capable de connecter tous les couples de point  $\vec{r}, \vec{r}'$  et de prendre en compte l'action qu'aura un dipôle en n'importe quel point  $\vec{r}'$ . Cette fonction contient donc toute l'information sur le milieu lui-même.

Voilà donc son intérêt dans l'étude des milieux complexes : si l'on peut la connaître dans ces milieux, toutes les interactions de diffusions multiples seront de-facto prises en compte.

## La diffusion multiple

Nous allons maintenant nous intéresser à la résolution du problème plus complexe de l'interaction multiple entre de nombreuses particules. Je vais présenter succinctement la méthode de résolution basé sur le formalisme de Green [8].

Nous avons vu précédemment que les diffuseurs, s'ils sont petits devant la longueur d'onde, peuvent être assimilés à des dipôles. On peut donc partir de l'expression du champ eq. (1.12) pour exprimer le champ électrique au sein du milieu et à l'extérieur du milieu. Chaque particule diffusante est modélisée par un dipôle. Pour résoudre l'équation

numériquement, nous pouvons discrétiser l'équation intégrale (1.12) qui devient :

$$\vec{E}_{tot}(\omega, \vec{r}) = \vec{E}_0 + \omega^2 \mu_0 \mu_r \sum G(\omega, \vec{r}, \vec{r}') \vec{p}(\vec{r}') \quad (1.13)$$

La résolution de cette équation peut se faire avec quelques hypothèses simples dans le cas d'un milieu simplement diffusant [8] ou bien de manière plus générale en utilisant le calcul numérique [9]. Je développerai cette approche dans le prochain paragraphe sur le champ proche optique.

Mais dans le cadre de la diffusion multiple, il est important d'introduire l'équation de transfert radiatif (ETR) qui permet de modéliser le transport de l'énergie radiative au sein d'un milieu [10], et que l'on peut simplifier sous certaines hypothèses :

- milieu diffusant et observation en situation de diffusion multiple ( $\tau \gg cl_{tr}$ ),  $\tau$  est le temps d'arrivée du photon à la sortie de l'échantillon,  $cl_{tr}$  est le temps caractéristique lié à la distance  $l_{tr}$  qui est la distance sur laquelle la lumière conserve l'information sur sa direction. Cette distance appelée longueur de transport est du même ordre de grandeur que la distance moyenne  $l_d$  entre deux événements de diffusions. Une relation relie ces deux grandeurs et sera vu d'ici quelques lignes.
- taille du système  $\gg l_{tr}$ ,
- luminance isotrope à l'intérieur du milieu,
- longueur de transport grande devant la longueur d'absorption  $l_a \gg l_{tr}$ .

Cette équation de diffusion prend alors la forme d'une équation de transport [11], où la quantité d'intérêt est  $U_\omega(\vec{r}, t)$  la densité d'énergie électromagnétique à la fréquence  $\omega$  :

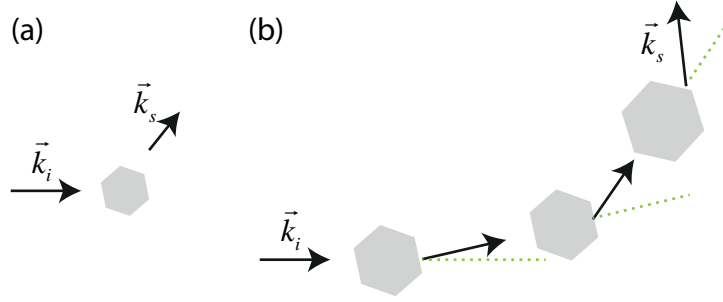
$$\frac{\partial}{\partial t} U_\omega(\vec{r}, t) - D \Delta U_\omega(\vec{r}, t) + \mu_a c U_\omega(\vec{r}, t) = 0 \quad (1.14)$$

avec  $\mu_a$  le coefficient d'absorption,  $c$  la vitesse de la lumière et  $D$  le coefficient de diffusion qui dans ce cas simple est lié à  $c$  et  $l_{tr}$  par la relation :

$$D = \frac{1}{3} c l_{tr}. \quad (1.15)$$

Cette équation de diffusion dégage un paramètre important : la longueur de transport  $l_{tr}$ , cette longueur, comme on l'a vu, caractérise la distance qu'il faut parcourir pour avoir perdu l'information sur la direction d'entrée dans le milieu. Nous avons aussi vu grâce à la théorie de Mie que pour de grosses particules, le diagramme de rayonnement d'une particule est fortement anisotrope. La longueur de diffusion est la distance moyenne entre deux événements de diffusion. Si la diffusion n'est pas isotrope, il faudra plus d'événements pour "oublier" la direction incidente. Le schéma de la figure 1.5 permet de visualiser ceci. Dans le cas (a), la diffusion est isotrope, dès le premier événement de diffusion, on ne peut plus remonter à l'angle de départ. Dans le cas (b), l'angle après la première diffusion fait un angle faible avec l'angle incident. Le système n'a donc pas encore perdu la mémoire du vecteur incident. Le facteur d'anisotropie  $g$  va permettre de tenir compte de l'anisotropie et de relier la longueur de transport  $l_{tr}$  et celle de diffusion  $l_d$ .

$$l_{tr} = \frac{l_d}{1 - g} \quad (1.16)$$



**Figure 1.5** – Diffusion multiple dans un cas de diffusion (a) isotrope, perte de la direction incidente ou (b) anisotrope, anisotropie de diffusion

où  $g = \langle \cos(\theta) \rangle$  avec  $\theta$  l'angle entre un rayon incident et un rayon diffusé.

Nous venons donc de voir dans ce paragraphe que d'une part la fonction de Green permet de résoudre le problème de diffusion de manière compacte, et d'autre part nous venons de voir que le modèle de la diffusion radiative permet de prendre en compte la diffusion multiple et fait ressortir un paramètre important : la longueur de transport, relié à la constante de diffusion de la densité d'énergie, qui va caractériser la distance sur laquelle l'information de l'onde reste corrélée.

Nous allons maintenant voir ce qu'il se passe dans le champ proche de milieux diffusants.

### 1.1.3 Champ proche optique

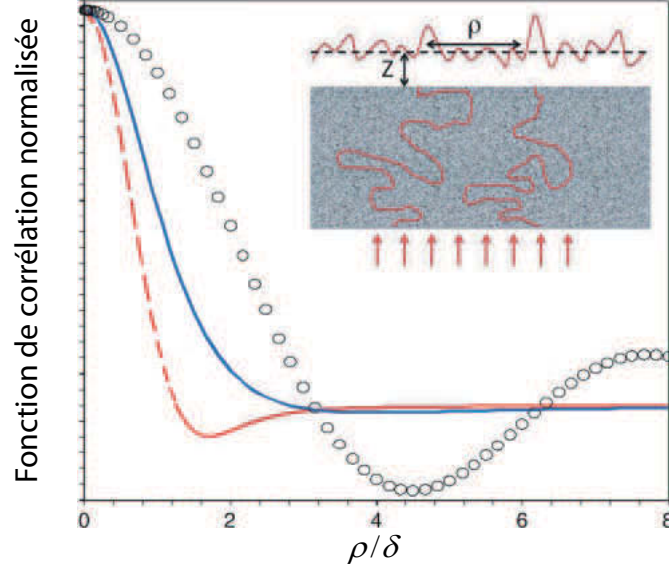
Le champ proche est une domaine qui intéresse la communauté scientifique pour de multiple raisons mais la plus importante est sans doute que dans ce régime d'observation, les lois habituelles tel que la limite de diffraction, basée sur le critère de Rayleigh, peuvent être surpassées. Cela en fait donc un objet d'étude intéressant. Je vais présenter ici la particularité du champ proche optique des milieux désordonnés diélectriques. Pour ce faire, je vais me baser sur l'article de R. Carminati [12].

Le modèle est le suivant : le milieu désordonné est modélisé par un indice diélectrique de un autour duquel vont s'ajouter des variations d'indice pour prendre en compte la présence de particule diffusantes. La taille des particules est déterminée à travers la longueur de corrélation de la permittivité  $l_\epsilon$ . Une hypothèse forte est que la longueur de cette corrélation (qui représente la taille des particules) est beaucoup plus petite que les grandeurs suivantes :  $\lambda$ ,  $l_{tr}$  et  $L$ , où  $l_{tr}$  est la longueur de transport et  $L$  la taille du système. Nous verrons au chapitre suivant que cette hypothèse n'a rien d'évident en pratique.

Dans cet article, R. Carminati se base sur l'expression de la fonction de Green d'un milieu semi-infini qui contient une source et sur lequel se superpose un autre milieu semi-infini vide où se situe l'observateur du champ [13]. Les calculs de la corrélation du champ électrique sont réalisées dans trois situations, avec  $z$  la distance entre l'observateur et la surface :

- en champ très proche :  $z \sim l_\epsilon$
- en champ proche :  $z < \lambda$
- en champ lointain :  $z \gg \lambda$

On peut voir sur la figure 1.6 les différents résultats obtenus. Nous allons nous focaliser



**Figure 1.6** – Fonction de corrélation spatiale du champ normalisé  $\gamma_E(\vec{r}, \vec{r}')/\gamma_E(\vec{r}, \vec{r})$  dans un plan à la distance  $z$  en fonction de  $\rho/\delta = |\vec{R} - \vec{R}'|/\delta$ .  $\delta$  est l'échelle de référence. Les cercles noirs : régime champ lointain  $z \gg \lambda$  ( $\delta = \lambda/2\pi$ ). La ligne solide bleu : champ proche dans le régime intermédiaire  $l_e \ll z \ll \lambda$  ( $\delta = z$ ) et la ligne pointillée rouge : régime de champ proche extrême :  $z \sim l_e$  avec ( $\delta = l_e$ ) (tiré de [12])

sur le régime intermédiaire  $l_e \ll z \ll \lambda$  car c'est celui qui est habituellement sondé en mesure de champ proche.

Les résultats théoriques nous indiquent que, dans ce régime, la fonction de corrélation du champ électrique en fonction de  $\rho = |\vec{r} - \vec{r}'|$  s'écrit comme [12] :

$$\gamma_E(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{\langle |E|^2 \rangle}{8k_0^4 l z^3} \frac{1 - \rho^2/8z^2}{(1 + \rho^2/4z^2)^{5/2}} \quad (1.17)$$

Cette grandeur intéressante donne la corrélation spatiale du champ électrique en fonction de la distance d'observation. La largeur de cette corrélation spatiale représente la taille d'un grain caractéristique de la structure optique. Elle peut être définie comme la largeur à mi hauteur de la fonction de corrélation du champ électrique. Soit  $\rho_{carac}$  cette largeur définie par :

$$\Gamma_{E,n}(\rho_{carac}) = \frac{1}{2} \quad (1.18)$$

où  $\Gamma_{E,n}(\rho)$  est la fonction de corrélation normalisée :

$$\Gamma_{E,n}(\rho) = \frac{\gamma_E(\vec{r}, \vec{r}')}{\gamma_E(\vec{r}, \vec{r})} \quad (1.19)$$

En résolvant l'équation 1.18, on trouve :

$$\rho_{carac} = \alpha z \quad (1.20)$$

avec  $\alpha \simeq 1,7$  Cette relation signifie que la largeur de la corrélation est directement reliée

à la distance d'observation : plus les mesures seront faites proches de la surface, plus les tailles caractéristiques du champ optique seront petites. De plus, la relation entre la taille de grain et la distance d'observation est linéaire. Nous pouvons imaginer un objet au niveau de la surface, ce résultat reviendrait à dire que sa taille observée dans un plan supérieur sera plus grande dû à un agrandissement géométrique. C'est un résultat étonnant si l'on a à l'esprit que nous sommes à quelque dizaines de nanomètres de la surface. On s'attendrait donc à un développement des objets très complexes, et d'un certain point de vue, la complexité de l'objet lui-même ici donne un résultat plus simple.

Pour en revenir à l'intérêt du champ proche, en voici un exemple ici. Nous venons de montrer que la taille d'un grain de speckle à 50nm fera environ 85nm. Quelle est la limite classique en champ lointain d'un grain de speckle ? La limite de diffraction, c'est-à-dire environ  $\lambda/2$  soit 400nm pour un laser de 800nm. En champ proche, par contre, des structures seront plus petites. Ceci est d'un intérêt majeur en terme d'imagerie par exemple. Si de telles structures pouvaient être utilisées pour faire de l'imagerie, la résolution comparée à un microscope classique serait nettement améliorée. Une expérience a d'ailleurs été menée récemment pour imager à une résolution inférieure à la limite de diffraction en se plaçant dans le champ proche de structures plasmoniques ordonnées par l'équipe de A. Lagendijk [14].

#### 1.1.4 Mesure de $l_t$

Nous venons de voir que la connaissance de  $l_{tr}$  est très importante pour connaître le régime de diffusion qui a lieu dans un système d'épaisseur  $L$  :

- $l_{tr} \leq L$  dans le cas de la diffusion simple,
- $l_{tr} \ll L$  dans le cas de la diffusion multiple.

Pour mesurer  $l_{tr}$ , plusieurs techniques sont possibles :

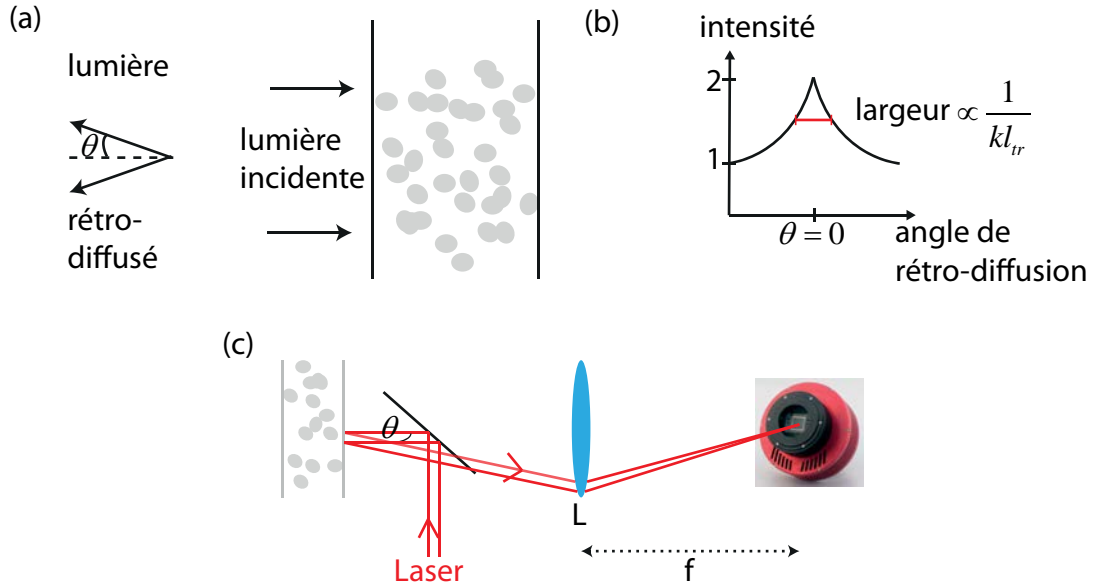
- la largeur angulaire du cône de rétrodiffusion cohérente [15–18],
- la mesure de la transmission totale [1, 19, 20, 20],
- la mesure de contraste avec une source laser à largeur spectrale variable [21].

Les deux premières font l'hypothèse que la vitesse de la lumière est déterminée par une vitesse corrigée par l'indice moyen du milieu. La troisième, quand à elle, permet une double mesure à la fois de la longueur de transport et de la vitesse de l'onde dans le milieu diffusant.

#### Le cône de rétro-diffusion cohérente

Cette mesure consiste à éclairer la surface avec une onde plane et à mesurer l'intensité de la lumière rétro-diffusée en fonction de l'angle entre la lumière incidente et rétro-diffusée (figure 1.7(a)). En réalisant l'expérience (la figure 1.7(c) montre une réalisation possible), on peut obtenir la courbe de l'albédo en fonction de l'angle de réflexion (figure 1.7(c)). Un pic d'intensité existe pour un angle de sortie identique à l'angle d'incidence. On peut de manière figurée se représenter qu'à chaque fois qu'une fraction d'énergie lumineuse va rentrer dans le milieu, suivre un chemin et ressortir avec le même angle que l'angle incidence, la même fraction lumineuse aura suivi le chemin strictement inverse et





**Figure 1.7** – (a) Schéma de l'expérience de rétro-diffusion : on éclaire avec une onde plane un milieu diffusant et la lumière rétro-diffusé est enregistrée en fonction de son angle de sortie. (b) L'intensité mesurée en fonction de l'angle de sortie a une forme de cône centré en  $\theta = 0$ . La largeur de ce cône est proportionnelle à  $\frac{1}{kl_{tr}}$  [15, 16, 18]. La mesure du cône de rétro-diffusion permet donc de remonter à la longueur de transport du milieu désordonné. (c) Schéma expérimental de la mesure du cône de rétro-diffusion. Un laser éclaire en incidence normale l'échantillon avec l'aide d'une lame séparatrice. L'angle de sorti est transcrit spatialement sur une caméra avec une lentille à une distance  $f$  de la caméra

il n'y aura pas de différence de phase entre ces deux chemins. Et donc l'interférence sera constructive. C'est ce qui explique la surintensité observé pour un angle  $\theta = 0$  sur la figure 1.7(b).

L'article [18] rappelle que la fonction d'albédo est une fonction qui, sous hypothèse de diffusion multiple, peut se simplifier, et fait apparaître trois paramètres : la longueur d'onde  $\lambda$ , la longueur d'absorption  $l_a$  et la longueur de transport  $l_{tr}$ . En ajustant les paramètres aux points expérimentaux, les auteurs peuvent obtenir  $l_a$  ou  $l_{tr}$ . D'autres expressions relient la largeur du cône de rétro-diffusion à  $kl_{tr}$  par exemple dans l'article [16] comme  $\frac{\sqrt{2\pi}}{kl_{tr}}$ . La encore, la mesure du cône de rétro-diffusion permet de remonter à la valeur de la longueur de transport  $l_{tr}$ .

### La mesure de transmission totale

Cette mesure se base sur la propriété de diffusion de la densité d'énergie à travers un échantillon d'épaisseur connue, i.e. la loi d'Ohm optique. Différents modèles prenant plus ou moins bien en compte les conditions de réflexion totale interne existent et permettent de relier le coefficient de transmission et différents paramètres, dont  $l_{tr}$ . Là encore, un ajustement permet de déterminer cette grandeur [1, 20, 22]

### Mesure de contraste avec une source laser à largeur spectrale variable

C'est une mesure à laquelle j'ai participé à l'Institut Langevin [21]. Le but avec cette méthode est d'obtenir la constante de diffusion  $D$  et donc de pouvoir évaluer la vitesse de l'énergie dans le milieu diffusant grâce à la relation 1.15. La mesure est basée sur l'extraction du contraste de speckle défini par :

$$C = \frac{\sigma(\text{speckle})}{\langle \text{speckle} \rangle - \langle \text{dark} \rangle} \quad (1.21)$$

où  $\langle \rangle$  et  $\sigma$  sont la moyenne et l'écart-type de l'intensité des pixels dans la zone de mesure.

Il a été montré [23] que le contraste en fonction de la largeur spectrale de la source peut être modélisé en faisant intervenir la constante de diffusion. Avec un travail d'ajustement de cette fonction, nous pouvons remonter à la valeur de la constante de diffusion puis à la vitesse de l'énergie dans le milieu. En utilisant le milieu diffusant présenté figure 1.1, nous avons obtenu une vitesse  $v \simeq 0,16c$  avec  $c$  la célérité de la lumière dans le vide. La vitesse ainsi obtenue doit être utilisée à la place de  $c$  dans la formule (1.15) et change notablement la valeur de  $D$ .

#### 1.1.5 Résumé

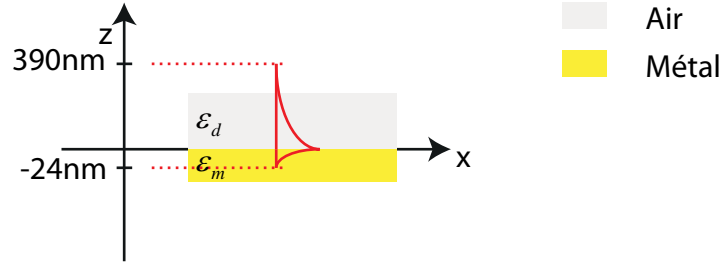
Un milieu 3D désordonné diélectrique est composé de particules réparties aléatoirement dans le milieu sans structure périodique. Nous avons vu que l'outil de la fonction de Green permet de donner de manière concise des réponses à des besoins de calculs comme la corrélation du champ électrique. Cela permet par exemple [12] de montrer que le champ proche optique d'un tel milieu est composé de structures de tailles typiques proportionnelles à la distance d'observation, dans l'hypothèse que l'observation aie lieu en champ proche. Et cette taille est inférieure à la limite de diffraction. Nous avons aussi vu qu'une interprétation de la diffusion peut être donnée en se basant sur les équations de diffusion. Il en ressort un paramètre important : la longueur de transport  $l_{tr}$ . Nous avons aussi vu différentes manières d'obtenir expérimentalement cette grandeur dont une qui a donné lieu à une publication en se basant sur l'étude du contraste de la figure de speckle [21].

Nous allons maintenant passer de la 3D à la 2D et échanger les particules diélectriques diffusantes par des particules métalliques. La prochaine section va développer la physique des processus mis en jeu.

## 1.2 Théorie des systèmes désordonnés 2D metal-diélectriques

### 1.2.1 Introduction : les plasmons sur des systèmes simples

Avant de présenter l'état de l'art des milieux plasmoniques désordonnés, je vais dans cette partie vous présenter les deux catégories de plasmons classiquement connues : les plasmons de surface et les plasmons volumiques.



**Figure 1.8** – Représentation de l'interface entre un milieu diélectrique (l'air,  $\varepsilon_d$ ) et métallique ( $\varepsilon_m$ ). La décroissance sur de l'argent à une longueur d'onde de 600nm, est de 390nm dans l'air et 24nm dans le métal [30].

Les équations de Maxwell relient charges et champ électrique. Un électron et un photon peuvent donc à priori se coupler. Sous quelles conditions? On peut distinguer deux situations assez distinctes : le cas où les électrons sont dans un espace confiné sur trois directions (une nanoparticule métallique par exemple) et le cas où ils sont libres sur deux directions (à la surface d'une couche métallique par exemple). Le premier va engendrer un plasmon localisé de surface et le second un plasmon de surface.

### Le plasmon de surface / plasmon délocalisé

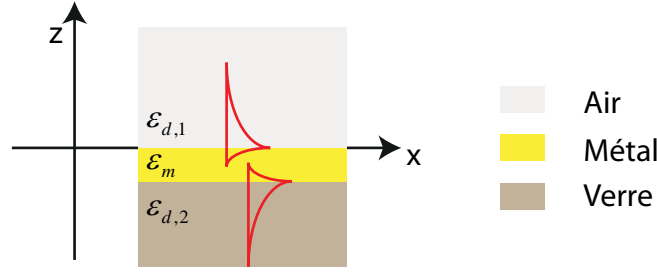
Langmuir et Tonks introduisent l'oscillation de charges en 1929 [24] au cours de leurs travaux sur les décharges électriques dans les gaz. Ils considèrent que ces charges se déplacent dans un plasma et peuvent osciller. Viennent ensuite des articles théoriques sur l'oscillation de charge à la surface de métaux dans les années 50 [25–28] et en 1969, un article [29] reporte expérimentalement des comportements d'oscillations collectives à la surface de métaux. C'est une des premières preuves expérimentales de l'existence d'oscillation collective à la surface d'un métal. Ces oscillations dues à une excitation électromagnétique sont appelés des plasmons de surface.

Nous allons maintenant voir quels sont leur propriétés et en particulier nous allons voir leur principal intérêt pour nous : le confinement spatial.

On peut montrer [30] que pour qu'un plasmon de surface existe, il faut une interface dont le rapport des constantes diélectriques des milieux de part et d'autre est négative. Le plasmon peut donc exister à l'interface d'un métal et d'un diélectrique comme représenté sur la figure 1.8. Une onde va alors s'établir à l'interface avec une équation du type :

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i(k_x x + k_z |z| - \omega t)} \quad (1.22)$$

où  $\vec{k} = k_x \vec{u}_x + k_y \vec{u}_y$  est le vecteur d'onde du plasmon de surface. La composante  $k_z$  est imaginaire et conduit à une décroissance du champ électrique exponentiellement de part et d'autre de l'interface. La longueur typique de décroissance du champ électrique va être donnée par  $1/k_z$ . De même dans la direction  $x$ , la partie imaginaire de  $k_x$  va conduire à une propagation limitée qui vaut typiquement  $1/\text{Im}(k_x)$  pour le champ et  $1/2\text{Im}(k_x)$  pour l'intensité. Pour calculer ces valeurs nous avons besoin de trouver la relation de



**Figure 1.9** – Représentation de la couche métallique séparée par deux couches diélectriques (air et verre par exemple)

dispersion, ce qui est fait en utilisant les relations de continuité, et donne :

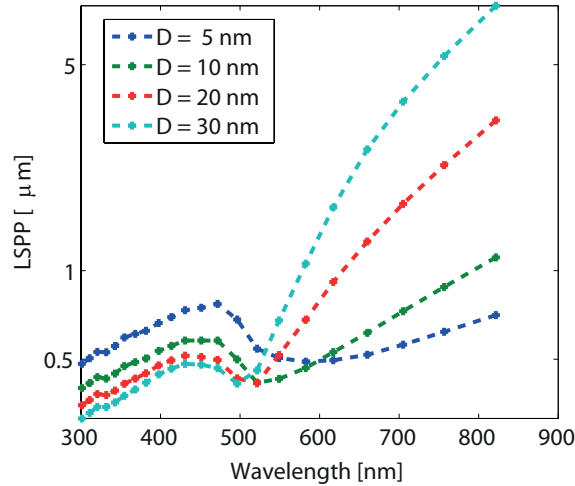
$$\begin{cases} k_x = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_d}{\epsilon_m + \epsilon_d}} \\ k_{z,i} = \sqrt{\epsilon_i \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 - k_x^2} \end{cases} \quad (1.23)$$

On peut alors calculer numériquement, avec des valeurs tabulées des constantes diélectriques, la décroissance verticale du champ électrique. En reprenant par exemple les calculs fait dans [30], la décroissance sur de l'argent à une longueur d'onde de 600nm, est de 390nm dans l'air et 24nm dans le métal. Nous voyons ici la notion de confinement des plasmons. Seules les premières dizaines de nanomètres de ce qui se situe à la surface du métal sont excitées. Cette qualité est utilisée pour améliorer la résolution pour l'imagerie par exemple.

Les plasmons pourraient aussi être utilisé pour transmettre de l'information dans le plan de l'interface air/métal mais seulement sur de très petites distance, par exemple [30], avec une excitation à 515nm, la distance de propagation (dans la direction  $x$ ) du plasmon est 22  $\mu m$ .

En pratique, la couche métallique est déposée sur un substrat. Le modèle simple de la bicouche air/métal peut donc être amélioré en rajoutant une autre couche diélectrique (substrat de verre par exemple) sous la couche métallique, figure 1.9 Les calculs peuvent être repris dans ce cas [31, 32] et donnent un système d'équation que l'on peut résoudre numériquement. Je représente sur la figure 1.10 la longueur de propagation d'un plasmon pour différentes épaisseurs  $D$  de film métallique.

Nous pouvons constater que la longueur d'onde joue un rôle très important dans la longueur de propagation du plasmon. Pour une épaisseur de la couche donnée, la propagation est environ constante jusqu'à 500nm puis croit au-delà. Cela suit la variation de la partie imaginaire de l'indice de réfraction de l'or. On voit que pour une épaisseur donnée, le phénomène de perte non radiative dans le métal est responsable de l'évolution de la valeur de la longueur de propagation du plasmon de surface. Pour une longueur d'onde donnée, on voit que l'épaisseur joue un rôle important, à 800nm par exemple, la longueur de propagation augmente avec l'épaisseur alors même que la perte non-radiative est importante. Il est possible de comprendre ce phénomène en regardant les modes spatiaux disponibles dans le système. En les discriminant en fonction de leur longueur de propagation, l'article de P. Berini [33] montre que les modes à longue portée sont très sensibles à l'épaisseur de la couche métallique et qu'il existe une épaisseur optimum.



**Figure 1.10** – Longueur de propagation du plasmon de surface (interface métal/air) en fonction de la longueur d'onde, pour différentes épaisseurs  $D$  de la couche métallique, ici de l'or

Pour avoir des ordres de grandeur, notons que, par exemple, pour une couche d'or de 10nm, le plasmon de surface se propage sur une distance d'environ  $1\mu m$ . Ce qui paraît peu pour une application de communication optique. Il est néanmoins possible de travailler sur des échantillons avec une couche métallique plus épaisse ou de travailler sur un métal moins absorbant (l'Argent par exemple).

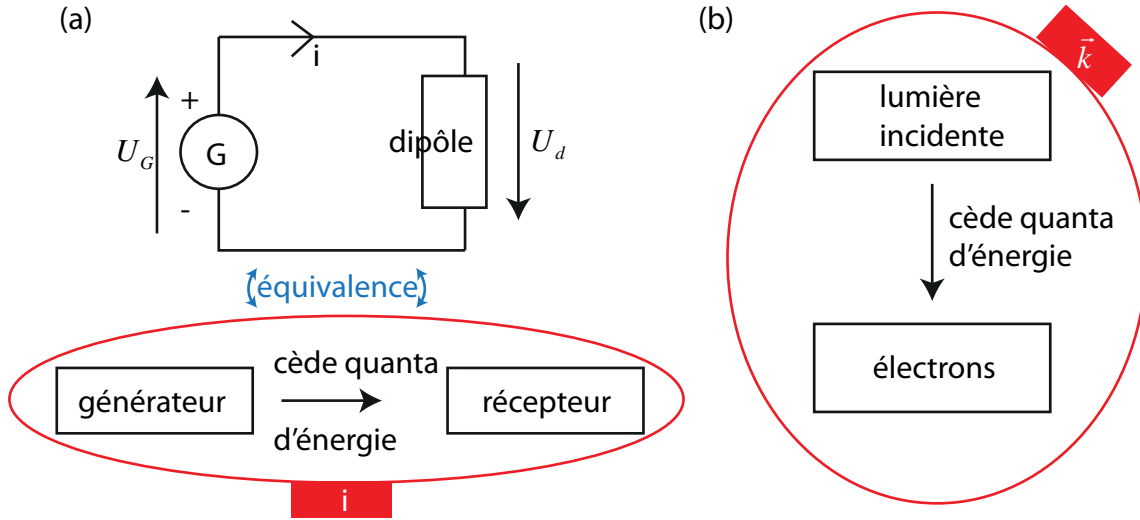
### Difficulté d'exciter un plasmon de surface

Les plasmons sont un couplage entre la lumière et le gaz d'électrons. Le plasmon peut être défini par sa courbe de dispersion, tout comme la lumière classique. Pour que les deux systèmes (lumière et plasmons) se couplent, il faut trouver un point de fonctionnement, c'est-à-dire un point de la courbe  $(k, \omega)$  qui va être compatible pour les deux systèmes. J'aimerais ici faire un court parallèle avec deux systèmes bien différents :

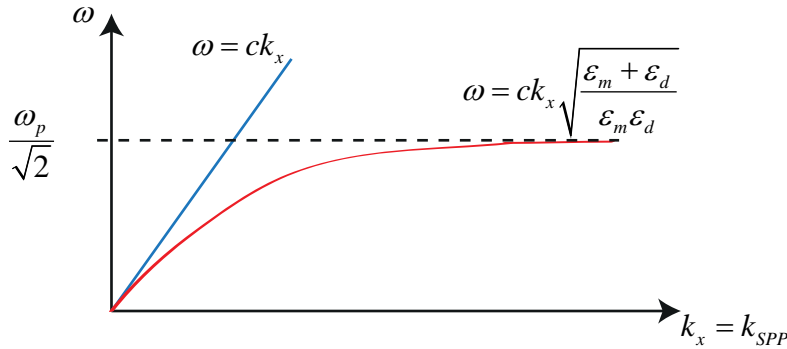
- La corde de Melde, dont les fréquences propres sont  $f_n = n \frac{v}{2L}$  avec  $v$  la célérité de l'onde et  $L$  la longueur de la corde.
- Un circuit électrique composé d'un générateur et d'un dipôle passif.

Dans le premier cas, pour exciter ce système, il va seulement falloir apporter la bonne fréquence au système. Par contre, il va falloir tenir compte des conditions aux bords pour apporter physiquement l'excitation au bon endroit (aux noeuds d'amplitudes). Dans le deuxième cas, en s'appuyant sur la figure 1.11(a), le générateur est une source d'énergie (les quanta d'énergie sont les électrons) que va récupérer le récepteur. Il y a une grandeur partagée qui doit être identique pour les deux systèmes : le courant. Le point de fonctionnement de ces systèmes est le point de croisement dans le graphe  $U=f(I)$ . Dans le cas des plasmons, la grandeur partagée est le vecteur d'onde (ou plus précisément sa projection sur le plan métallique) et l'échange d'énergie se fait par un quanta : le plasmon. Il est défini dans le métal comme  $E = \hbar\omega_p = \hbar\sqrt{\frac{4\pi ne^2}{m_0}}$ . La conservation du vecteur d'onde peut aussi être interprété comme un accord de phase entre l'excitation et le mode plasmonique. L'outil pour chercher ce point de fonctionnement est la fonction de dispersion  $E=f(k)$  où, ce qui revient au même  $\omega = f(k)$ .

On peut constater en traçant ce graphique pour la lumière incidente et le plasmon de



**Figure 1.11** – (a) Circuit électrique composé d'une source et d'un récepteur. Le système peut être vu comme un objet échangeant de l'énergie et partageant une grandeur commune : le courant ; (b) système couplé entre lumière incidente et plasmon. La grandeur partagée est alors le nombre d'onde et l'échange d'énergie se fait à travers le quanta plasmonique.



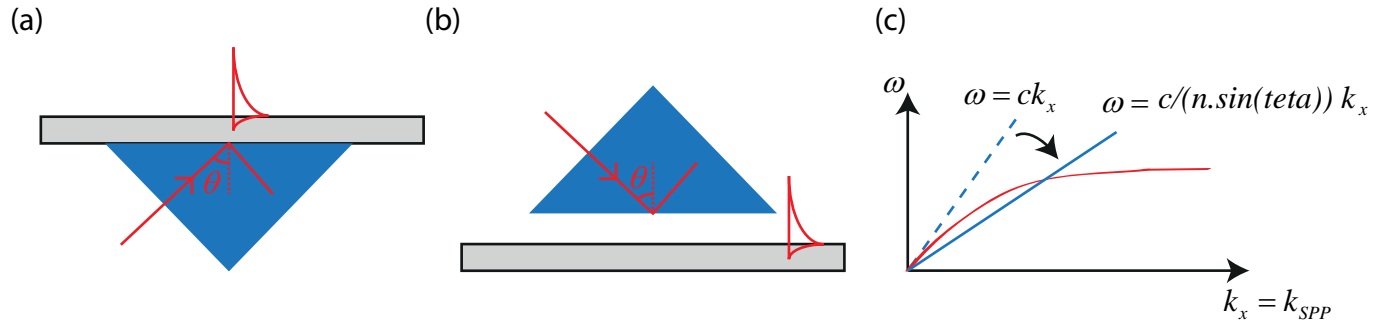
**Figure 1.12** – Courbe de dispersion de la lumière dans le vide (excitation) et du plasmon de surface

surface 1.12 que les deux courbes ne se croisent pas. On ne va donc pas pouvoir coupler ces deux systèmes. Il faut donc trouver des stratégies pour changer la courbe de dispersion de l'excitation et la rendre compatible avec celle du plasmon.

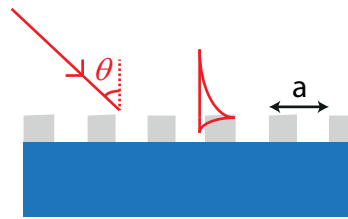
Il y en a principalement quatre :

- Couplage avec un prisme

Il y a deux méthodes légèrement différentes développées par Otto [34] et Kretschmann [35, 36] mais qui reposent sur le même principe : l'excitation d'un prisme avec une onde plane (indice  $n \simeq 1,5$ ) en condition de réflexion totale interne. Cela va engendrer un couplage avec les plasmons de l'interface métal/air, voir figure 1.13(a et b). La projection du vecteur  $\vec{k}$  incident sur la surface est donnée par  $k \sin(\theta)$ ,  $\theta$  étant l'angle à la normale. Cela donne la relation de dispersion  $\omega = \frac{k_x c}{n \sin(\theta)}$ . Cette relation de dispersion croise alors celle des plasmons pour tous les angles incidents tel que  $n \sin(\theta) > \frac{\epsilon}{\epsilon + 1}$  avec  $\epsilon$  l'indice du métal et  $n$  l'indice du prisme, voir figure 1.13(c). Donc, si cette relation est vérifiée, l'onde incidente va pouvoir exciter le plasmon à priori. Encore faut-il qu'elle traverse la couche métallique. Pour évaluer cette



**Figure 1.13** – Couplage avec un prisme (a) en configuration de Kretschmann (b) d’Otto (c) La droite représentant la dispersion de la lumière dans le prisme à l’interface prisme/métal ou prisme/air est ramenée vers une pente plus petite que celle dans le vide et croise alors la courbe de dispersion du plasmon polariton de surface



**Figure 1.14** – Couplage avec un réseau

grandeur, nous devons utiliser les équations de Fresnel et l’effet de peau du champ à travers la couche de métal (dans la configuration de Kretschmann) ou la couche d’air (dans la configuration d’Otto), et on montre [30] qu’il existe une épaisseur de métal préférentielle pour que la transmittance soit maximale entre les deux interfaces. Pour avoir un ordre d’idée de cette épaisseur, une application numérique est proposée dans [30] et indique une valeur de 55nm pour une longueur d’onde de 500nm lorsque la couche métallique est en argent. Dans cette configuration l’efficacité d’excitation est de 100%. Toute l’énergie incidente est transmise au plasmon.

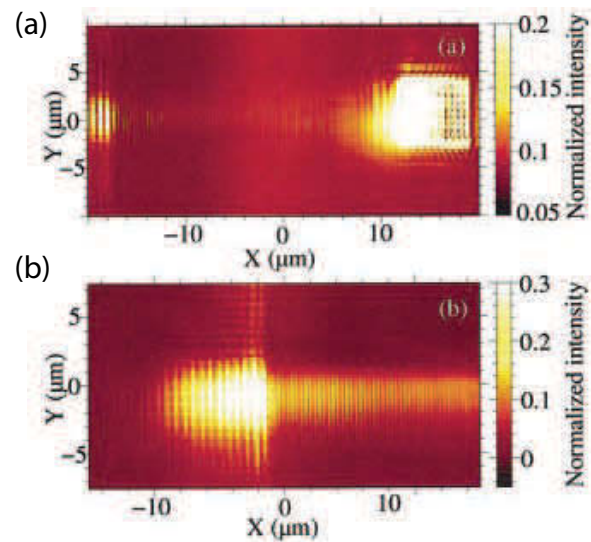
- Couplage avec un réseau optique

Dans ce cas, [30,37–39] le réseau de la figure 1.14 va induire des ordres de diffractions tel que :  $k_x = k_{incident} \sin(\theta) \pm nG$  avec  $G = \frac{2\pi}{a}$ . Cela va alors permettre un couplage avec les plasmons de surface, voir figure 1.15. L’intérêt de cette technique est que ces réseaux peuvent être éventuellement intégrés n’importe où sur un circuit métallique, par exemple, sur un guide métallique. Ainsi, le réseau est une source de plasmon, qui peut ensuite être couplé à un guide [40], ou, plus récemment, le réseau peut être aussi gravé directement sur une pointe de SNOM [41] pour venir lancer un plasmon en direction de la pointe. Nous verrons plus tard quand nous reparlerons du SNOM l’intérêt d’un tel confinement.

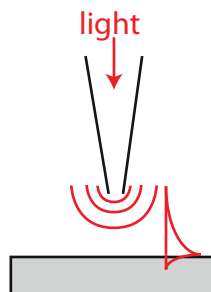
- Couplage avec une pointe

En injectant de la lumière dans un fibre étirée, voir figure 1.16, de rayon de courbure très petite en sortie, la lumière va être diffractée en sortie, induisant alors des composantes non-propagatives. Ces composantes vont alors pouvoir se coupler avec le plasmon de surface [43].

- Couplage direct sur des nano-connecteurs

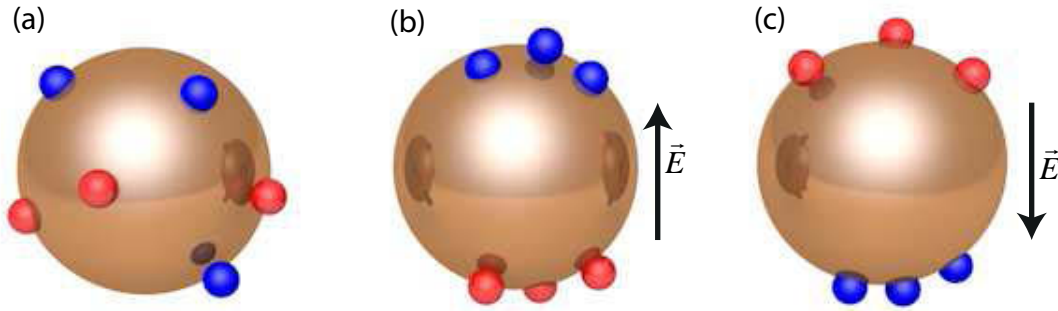


**Figure 1.15** – Excitation d'un plasmon grâce à un réseau. (a) Near-field optical (NFO) image of the pattern [a grid] when the laser is focused on the electric field is along the x direction. (b) Detail of image (a) representing propagating SPs and the edge of the left array (tiré de [42])



**Figure 1.16** – Excitation d'un plasmon grâce à une source nanométrique (l'apex de la fibre)





**Figure 1.17** – Excitation d'un plasmon sur une nanoparticule. (a) sans champ électrique, les électrons (rouge) et les trous (bleu) sont répartis aléatoirement (b,c) lorsque l'on applique un champ électrique, les charges se séparent et créent un dipôle oscillant à la fréquence du champ incident pour induire un champ dépolarisant au sein de celle-ci

Une autre manière de venir exciter les plasmons de surface est de venir exciter un objet dont l'extension spatiale est très petite devant la longueur d'onde qui va générer des composantes non-radiative et ainsi exciter les modes plasmoniques du reste du système [44] (voir paragraphe suivant sur les plasmons de volume pour plus d'explications). Citons par exemple cette publication [45] où un plasmon de surface est excité sur une bande d'or de  $1,5\mu\text{m}$  de long,  $30\text{nm}$  de large et  $15\text{nm}$  de haut. C'est l'un des bords de cette bande qui joue le rôle du petit objet grâce à sa faible dimension latérale.

Les conditions de couplages sont restrictives surtout pour les trois premiers cas. Ces conditions de couplages ne sont pas faciles à réaliser puisqu'il faut en général trouver l'angle correct d'incidence et travailler à une longueur d'onde donnée. Nous allons voir que l'utilisation de milieux désordonnés permet de s'affranchir de ce problème.

### Le plasmon de surface localisé

Le plasmon de surface localisé est un type de plasmon qui va induire un champ non-propagatif ayant une extension nanométrique à la surface d'un objet [46]. Le plasmon de surface localisé peut être étudié sur une particule dont la taille est de l'ordre de la dizaine de nanomètre. On pourrait penser qu'à cette taille, plasmon de volume et plasmon de surface localisé sont deux concepts identiques car la taille de la nanoparticule correspond approximativement à l'épaisseur de peau de l'onde incidente. Il n'en est rien puisque nous allons voir que la résonance du plasmon de surface localisé d'une nano-sphère est  $\frac{\omega_p}{\sqrt{3}}$  alors que la résonance du plasmon de volume est  $\omega_p$ . Dans la suite de ce paragraphe, c'est la notion de plasmon de surface localisé qui sera développée. Lors d'une éventuelle excitation de cette particule par un champ électromagnétique, les électrons vont pouvoir osciller à la surface de la nanoparticule 1.17 autour d'une position centrale. Pour que l'excitation soit efficace, il faut que la fréquence de l'onde incidente corresponde à un des modes d'oscillation. Il y aura alors dans ce cas un transfert d'énergie de l'onde incidente vers le mode plasmonique.

### Absorption - Diffusion

La notion de section efficace d'absorption et de diffusion est l'outil dédié à l'étude du

transfert d'énergie entre une onde incidente et ces nanoparticules métalliques. Le cas le plus simple est celui d'une sphère. Les sections efficaces d'absorption  $\sigma_{abs}$  et de diffusion  $\sigma_{diff}$  sont telles que  $\sigma_{abs}I_{inc}$  et  $\sigma_{diff}I_{inc}$  soient respectivement la puissance totale absorbée et diffusée par la particule. On peut aussi définir une autre grandeur utile qui est la section efficace d'extinction qui est défini par  $\sigma_{ext} = \sigma_{abs} + \sigma_{diff}$ .

On peut montrer que dans le cas quasi-statique (hypothèse raisonnable pour une particule unique de l'ordre de quelque dizaines de nanomètres) :

$$\sigma_{diff} = \frac{k^4}{6\pi} |\alpha(\omega)|^2 \quad (1.24)$$

et que

$$\sigma_{ext} = kIm(\alpha) \quad (1.25)$$

En sachant que la polarisabilité  $\alpha$  est proportionnelle à la taille puissance trois, l'extinction évolue donc à la puissance trois de la taille de la particule tandis que la diffusion en dépend à la puissance 6. En conséquence, pour les grosses particules, c'est la diffusion qui domine, et pour les très petites, l'absorption. Le rapport de force entre ces deux grandeurs en fonction de la taille des particules et de la longueur d'onde induit des couleurs différentes pour des nanoparticules de tailles différentes.

### Couplage aisé

Contrairement au cas des plasmons de surface dont la courbe de dispersion ne permet pas de se coupler directement avec le champ lointain, les électrons libre de la nanoparticule vont pouvoir être excité directement par un champ transverse. Il n'y a pas besoin d'un couplage intermédiaire. Prenons comme objet support du plasmon localisé sur une sphère dans un milieu d'indice 1, on a alors [46] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\alpha_0(\omega)}{1 - ik^3/6\pi\alpha_0(\omega)} \quad (1.26)$$

avec

$$\alpha_0(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \varepsilon_0 \quad (1.27)$$

En faisant l'approximation quasi-statique ( $k \rightarrow 0$ ), la polarisabilité se réduit à :

$$\alpha(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{\varepsilon(\omega) + 2} \varepsilon_0 \quad (1.28)$$

En écrivant

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (1.29)$$

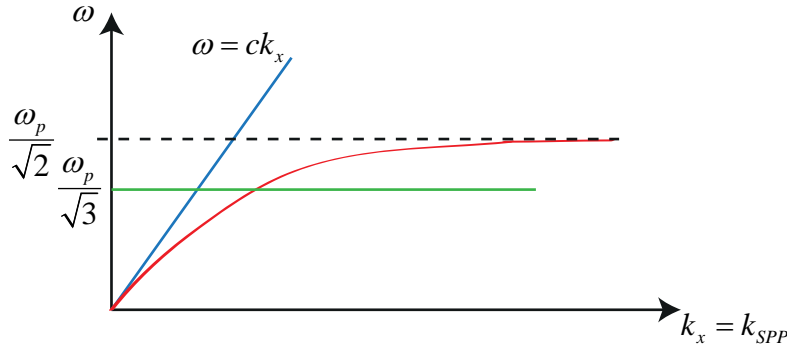
Et comme,  $\varepsilon' \gg \varepsilon''$  1.1, nous pouvons montrer que :

$$Im(\alpha(\omega)) \propto \frac{3\varepsilon''}{(\varepsilon'(\omega) + 2)^2} \quad (1.30)$$

La résonance de l'extinction a donc lieu pour  $\varepsilon'(\omega) = -2$ . En reprenant l'expression de la permittivité du métal obtenu avec le modèle de Drude [47]  $\varepsilon = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}$ , on montre que

Lambda [nm]	Or		Argent	
	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$	$\varepsilon'$	$\varepsilon''$
532	-4,7	2,4	-11,7	0,4
633	-11,8	1,3	-18	0,5
800	-24	1,5	-31	0,4

**Table 1.1** – Permittivité de l'or et de l'argent pour différentes longueurs d'ondes



**Figure 1.18** – En bleu, ligne de lumière dans le vide, en rouge la relation de dispersion d'un plasmon de surface et en vert la dispersion d'un plasmon localisé sur une nanoparticule

la résonance a lieu pour :

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{3}} \quad (1.31)$$

Dans le régime quasi-statique, et avec le modèle de Drude, la résonance est indépendante de la taille de la particule. L'effet de taille peut être introduit avec des modèles plus compliqués tenant en compte l'amortissement supplémentaire dû à des transitions interbandes non prévu par le modèle de Drude, combiné avec le modèle de Mie pour prendre en compte les effets de tailles [48–50].

En restant sur nos hypothèses simplificatrices, nous pouvons présenter le diagramme de dispersion du plasmon dans la figure 1.18. Ce plasmon localisé se couplera avec la lumière incidente directement.

### Multi-résonances pour des formes plus complexes

Nous venons de voir le cas d'une sphère. Si nous allons vers un objet plus compliqué, anisotrope, nous allons montrer que les résonances vont se déplacer. Cela peut avoir un intérêt dans des applications pour la biologie où l'on veut utiliser au mieux des nanoparticules pour leur absorption (ou leur diffusion) [51, 52].

Une sphéroïde (ellipsoïde avec  $a > b = c$ ) peut être un volume simple pour modéliser un volume anisotrope avec deux directions caractéristiques. En éclairant la sphéroïde avec un champ parallèle à l'axe principal  $i$ , on peut montrer [47] que la polarisabilité devient alors :

$$\alpha(\omega) = 4\pi R^3 \frac{\varepsilon(\omega) - 1}{1 + L_i(\varepsilon(\omega) - 1)} \varepsilon_0 \quad (1.32)$$

avec  $L_i$  ( $i=a, b$  ou  $c$ ) le facteur géométrique relié aux dimensions de la sphéroïde.  $L_a$  est

défini comme :

$$L_a = \frac{1 - e^2}{e^2} \left( \frac{1}{2e} \ln \left( \frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right) \quad (1.33)$$

où  $e^2 = 1 - b^2/a^2$  et  $L_b$  et  $L_c$  peuvent être déterminé sachant  $\sum L_i = 1$

Comme précédemment, pour connaître les résonances de l'extinction, nous sommes intéressés par la partie imaginaire de la polarisabilité. Sous les hypothèses  $\varepsilon' \gg \varepsilon''$  et  $\varepsilon' \gg 1$ , on trouve :

$$\text{Im}(\alpha(\omega)) \propto \frac{\varepsilon''}{(1 + L_i \varepsilon')^2} \quad (1.34)$$

En reprenant le modèle de Drude pour la permittivité du métal, la résonance suivant l'axe  $i$  a lieu pour :

$$\omega_i = \frac{\omega_p}{\sqrt{1 + 1/L_i}} \quad (1.35)$$

Prenons par exemple le cas d'une sphéroïde avec  $b/a = 1/3$ ,  $L_a \simeq 0,11$ ,  $L_b = L_c \simeq 0,45$ , ce qui donne  $\omega_a = \frac{\omega_p}{3,2}$  et  $\omega_b = \omega_c = \frac{\omega_p}{1,8}$ . Nous voyons donc dans cet exemple simple que l'anisotropie crée deux résonances possibles à deux fréquences distinctes. Elles pourront être excitées séparément ou ensemble en fonction de la polarisation incidente. L'anisotropie, et de surcroît les géométries compliquées, vont créer différentes valeurs de fréquences permises pour venir exciter un plasmon sur une petite particule.

Maintenant que nous avons vu d'une part les plasmons délocalisés, difficiles à exciter, et les plasmons localisés, faciles à exciter éventuellement à plusieurs fréquences, nous allons maintenant présenter ce qu'il se passe lorsque les systèmes deviennent plus compliqués, dans un régime intermédiaire entre une couche d'or continu et une particule isolée.

### 1.2.2 Théories pour prendre en compte le désordre - limites

Dans cette partie, je vais présenter les possibilités théoriques de traiter les systèmes désordonnés 2D. Ces milieux sont composés de métal déposé sur un substrat. La quantité de métal déposé peut être quantifiée par le rapport de la surface occupée par le métal à la surface totale, c'est la fraction surfacique de métal. Ce rapport va être un critère important de validité des différentes théories. Pour les cas extrêmes (fraction surfacique proche de 0 ou proche de 1), deux modèles ont été développés : le modèle de Maxwell-Garnett et le modèle de Bruggeman. Il existe néanmoins tout un panel de cas intermédiaires dont un cas particulier appelé percolation. La percolation électrique est définie comme la fraction surfacique à laquelle, en rajoutant un grain de métal supplémentaire sur le substrat, une ligne continue rejoint un bord et l'autre de l'échantillon. Pour prendre en compte de la complexité d'une fraction surfacique intermédiaire, d'autres modèles ont été développés, plus rigoureux, basés sur le calcul numérique des équations de Maxwell, soit en quasi-statique, comme ceux de M. Stockman [53] ou en prenant en compte les retards dans le milieu [54,55]. Malgré tout, nous verrons que certaines questions sont encore ouvertes et sont à l'origine de la partie de ma thèse sur les systèmes plasmoniques (chapitres 3 et 4).

## Modèles de Maxwell-Garnett et Bruggeman

Ces modèles vont essayer de rendre compte de l'équivalence entre un système désordonné métal-diélectrique et un milieu homogène de permittivité inconnue. Et bien sûr, proposer des équations pour déterminer la permittivité en fonction des permittivités - de la matrice (l'air) et des inclusions (le métal) - et de la fraction surfacique de métal [56].

### Modèle de Maxwell-Garnett [57]

Dans son article de 1904, J.C. Maxwell-Garnett explique comment sa théorie peut convenir à des petites fractions surfaciques de métal. Son travail est motivé par l'explication des couleurs de certains verres dans lesquels des nano-sphères métalliques sont incluses. Les hypothèses sont :

- particules métalliques petites devant la longueur d'onde,
- faible fraction surfacique de métal ( $<0,1$ ) [56],
- portée de l'influence d'une particule faible,
- particules éloignées les unes des autres.

En partant de l'équation de Clausius-Mossotti :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_0} = \sum p_k \frac{\varepsilon_k - \varepsilon_0}{\varepsilon_k + 2\varepsilon_0} \quad (1.36)$$

avec  $\varepsilon_{eff}$ ,  $\varepsilon_0$  et  $\varepsilon_k$  respectivement la fonction diélectrique effective de l'ensemble du milieu, la fonction diélectrique du milieu dans le lequel baigne les inclusions et la fonction diélectrique de chaque inclusion.  $p_k$  est la fraction surfacique de l'inclusion  $k$ .

En ne prenant qu'un seul type d'inclusion dans une matrice, et en reprenant l'équation précédente, Maxwell-Garnett démontre la formule suivante :

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_m}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_m} = p \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_m}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_m} \quad (1.37)$$

Avec  $\varepsilon_{eff}$ ,  $\varepsilon_m$  et  $\varepsilon_i$  respectivement la fonction diélectrique du milieu effectif, du substrat (ou plus généralement de la matrice) et des particules métalliques (ou plus généralement des inclusions).

### Modèle de Bruggeman

Une autre théorie va ensuite être proposée par Bruggeman [58]. Au lieu de répartir des inclusions ( $\varepsilon_i$ ) dans une matrice ( $\varepsilon_m$ ), il va considérer qu'à la fois les inclusions ( $\varepsilon_i$ ) et la matrice ( $\varepsilon_m$ ) sont des inclusions qui baignent dans un milieu effectif ( $\varepsilon_{eff}$ ). En faisant cela, il va maximiser les interactions entre les dipôles qui modélisent le milieu quand le modèle de Maxwell-Garnett les minimisait. En repartant de la formule 1.36, on peut retrouver :

$$p \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{eff}} + (1 - p) \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_{eff}}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_{eff}} = 0, \quad (1.38)$$

formule qui constitue la formule de Bruggeman.

Ce dernier modèle est un modèle de milieu effectif, qui lui aussi est basé sur des particules sphériques, en interactions avec le milieu effectif. Cette formulation est valide pour de très faibles ou de très importantes concentrations d'inclusions  $p \in \{[0; 0, 1] \cup [0, 9; 1]\}$ .

### Modèles quasi-statiques

Par la suite deux théories importantes seront développées par V.M. Shalaev et M. Stockmann afin de modéliser le dépôt de particules de métal au sein d'un substrat et calculer le champ électrique en surface de l'échantillon. M. Stockman base ses articles théoriques [53] sur l'équation de Maxwell des milieux linéaires, homogènes et isotropes (LHI), ce qui induit :

$$\vec{\nabla}(\varepsilon \vec{E}) = \vec{0} \quad (1.39)$$

V.M. Shalaev base ses calculs [59] sur la conservation de la densité de courant :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{j} = 0 \quad (1.40)$$

avec

$$\vec{E} = -\nabla \phi + \vec{E}_i \quad (1.41)$$

où  $\phi$  est le potentiel local et  $\vec{E}_i$  le champ incident. Il résout alors :

$$\vec{\nabla} \cdot \{\sigma(\vec{r})(\vec{E}_i(\vec{r}) - \nabla \phi(\vec{r}))\} \quad (1.42)$$

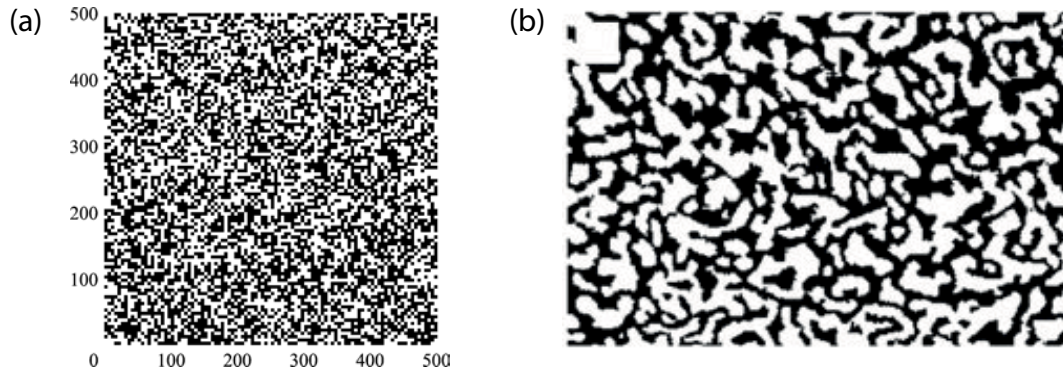
Les fondements théoriques des hypothèses de départ des deux auteurs sont les mêmes (ces deux auteurs ont d'ailleurs partagé différents articles sur les films fractaux [60–64]). Elles partagent aussi l'hypothèse de quasi-staticité. Cette hypothèse repose sur le fait que les tailles des structures sont beaucoup plus petites que la longueur d'onde. Il n'y a donc aucun retard entre les champs en surface. Cette hypothèse est très restrictive et limite le domaine d'application de ces théories car en se référant à ce que nous avons vu dans la première partie sur les milieux 3D, l'hypothèse revient à travailler sur des milieux dont la taille est très petite devant la longueur d'onde et impose d'être en présence d'interactions simples. En effet, nous avons vu que des interactions multiples vont augmenter le temps durant lequel un photon est confiné dans le système, et donc le chemin optique parcouru pourra alors dépasser la longueur d'onde, tout en ayant un échantillon sub- $\lambda$ . Donc pour résumer, l'approximation quasi-statique implique un échantillon de taille réduite, mais aussi des interactions simples entre les "diffuseurs". On peut aussi imaginer par exemple deux particules métalliques se faire face et induire localement une cavité, et ainsi engendrer une diffusion multiple entre elles. Ce genre de situations est négligé par l'hypothèse quasi-statique.

Malgré la restriction de ce modèle, il permet d'avoir un accord plutôt raisonnable entre le champ en surface et les premières études expérimentales [65].

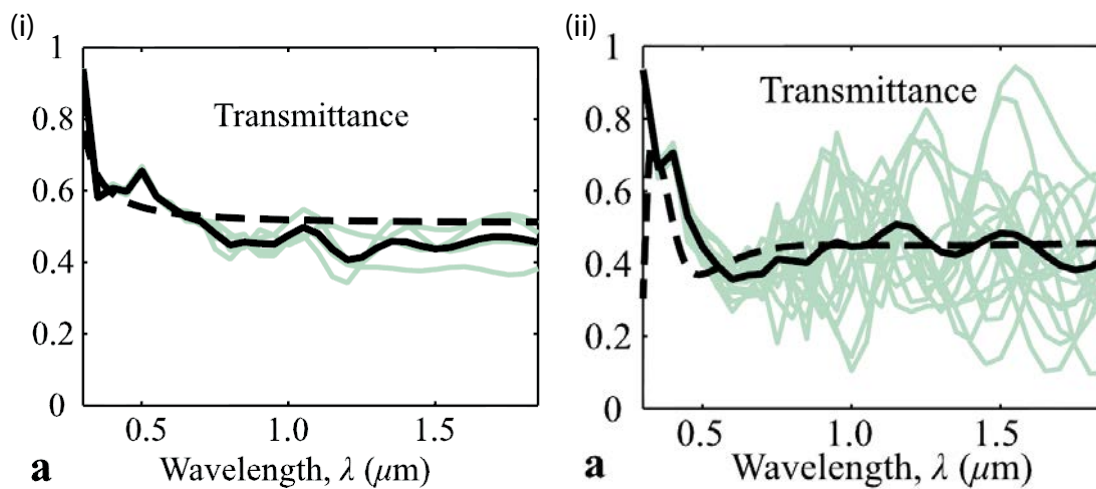
### Modèles avec retards

L'étape suivante a été franchi en introduisant des calculs numériques rigoureux par la méthode FDTD (Finite Difference Time Domain) [66, 67], par la méthode des éléments finis (FEM) [55] ou encore sur des calculs basés sur la méthode d'intégrales volumiques dans l'article [54].

De plus, dans les trois cas, un effort a été fourni sur la représentation au plus près de la réalité des échantillons.



**Figure 1.19** – (a) surface désordonnée simulée remplie à 50% de métal (b) surface désordonnée mesurée puis échantillonnée remplie à 54% de métal (Réalisé à partir de [68])



**Figure 1.20** – (i) Transmission pour un échantillon simplifié de 20nm d'épaisseur (figure 1.19(a)), remplissage=50%. La ligne verte montre les résultats individuels et la ligne pleine la moyenne sur 4 itérations (ii) les résultats sont moyennés sur 16 itérations d'un échantillon "réel" (figure 1.19(b)), remplissage=54% (Réalisé à partir de [68])

Dans le premier article [66], deux types de modélisation d'échantillons sont utilisés :

- Obtenu par génération simple : partant d'une zone carré diélectrique, un pixel aléatoire est remplacé par du métal. Ce processus est reproduit autant de fois que nécessaire pour atteindre la fraction surfacique désirée.
- Utilisation de cliché FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) d'échantillons réels puis échantillonnage binaire pour en déterminer les zones métalliques et diélectriques.

La figure 1.19 illustre ce propos, une différence topologique importante existe entre ces deux échantillons. Ils ont quasiment la même fraction surfacique de métal (50 et 54%), et l'aspect pourtant est très différent. Il est donc légitime de se demander quel est l'impact de cette différence sur les simulations numériques. L'article [68] montre que l'utilisation de surfaces "réelles" augmente les fluctuations des mesures les unes comparées aux autres. 1.20. Cela souligne donc l'importance du choix de la structure bien que cela n'implique pas d'influence importante sur les moyennes.

Dans le second article [67], c'est une cartographie AFM d'un dépôt réel qui sert pour



avoir une représentation 3D d'un échantillon. Cela permet de tenir compte de la rugosité. L'avantage de cette méthode est un grand réalisme de l'échantillon ainsi modélisé. Par contre, il est difficile de tirer des conclusions sur un seul échantillon, un grand nombre d'échantillons est nécessaire pour tirer des conclusions statistiques, un facteur limitant pour cette technique.

Dans le troisième article [55], ils utilisent une technique de microscopie électronique, High angle annular dark field (HAADF) pour avoir une représentation 2D de leur système.

Enfin, dans le quatrième article [54], une simulation du dépôt de métal en tenant compte de la diffusion du métal une fois qu'il atteint le substrat est utilisé [69]. Le grain de métal déposé sur le substrat diffuse (numériquement) avant le dépôt du suivant. Cela permet d'avoir des surfaces totalement simulées mais assez réalistes. Il est ainsi possible de travailler sur des centaines de surfaces simulées, ce qui ouvre la possibilité d'un calcul statistique.

### 1.2.3 Résultats théoriques importants autour de la percolation

Je présente ici quelques uns des résultats théoriques importants obtenus ces 20 dernières années sur les films métalliques désordonnés :

#### Absorption large bande

Le champ optique en surface est composé de zones de champ très intenses et très localisées sur des échelles de l'ordre de la dizaine de nanomètre. Ces zones sont appelées hot-spots. Ils sont présents sur une large bande spectrale du micro-onde [70] jusqu'au visible en passant par le proche infra-rouge [59, 65, 71]. Le rayonnement incident sur ces films métalliques désordonnés est donc en partie absorbé pour venir exciter ces hot-spots, et ceci pour une large bande spectrale.

#### Largeur des hot-spots de l'ordre de la dizaine de nanomètre

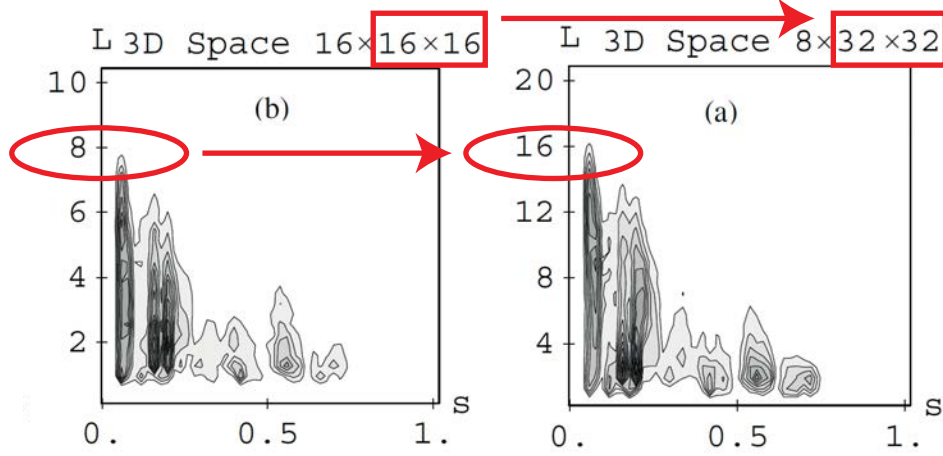
Les différents articles indiquant les valeurs mesurées tendent à montrer que la taille caractéristique des hot-spots varie en fonction de la taille typique des structures métalliques sur l'échantillon. Leur taille est de 20-70 nm pour des structures métalliques de l'ordre de 100nm dans [72]. Leur taille moyenne a été trouvée de 32nm pour des structures de l'ordre de 40nm dans [73]. Elle est autour de 10-15nm dans [55]. Enfin, leur taille a été trouvée de l'ordre de la dizaine de nanomètres dans [65].

Taille des hot-spots [nm]	Référence
20-70	[72]
32	[73]
10-15	[55]
10	[65]

#### Les modes non-propagatifs dominant en champ proche

En champ proche, les composantes non-radiatives sont prépondérantes sur les composantes radiatives [54]. Cela a été démontré sur des échantillons simulés de 400x400 nm, où le champ est calculé à une distance de 40nm de la surface. Les résultats statistiques sur 60 échantillons montrent que la part de LDOS (Local density of state/Densité local d'états





**Figure 1.21** – Distribution de l'extension des modes propres  $L_i$  en fonction du paramètre spectral  $s$  (tiré de [53])

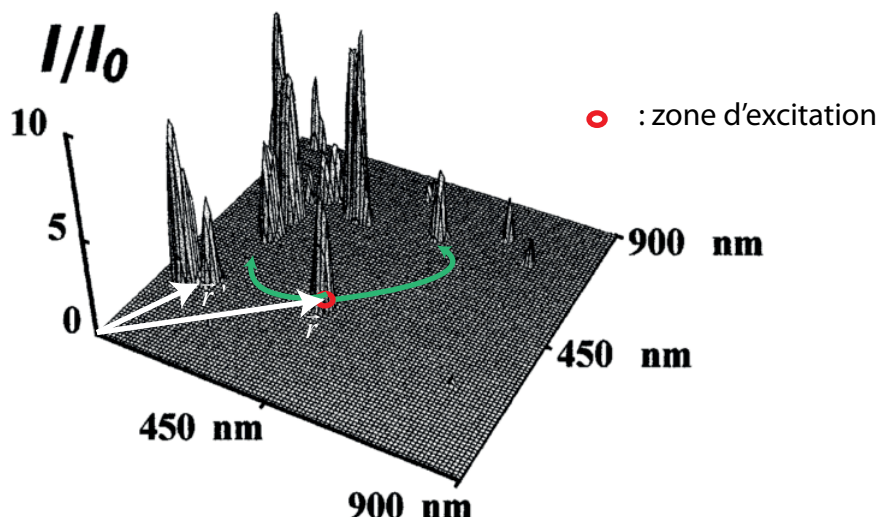
optiques) non-radiative est plus grande d'un facteur environ 4 par rapport à la composante radiative dans la LDOS totale pour des échantillons avec un facteur de remplissage de 50%.

### Extension des modes

Ceci est un des points les plus importants dans le contexte de ma thèse comme nous le verrons au chapitre 3. L'extension des modes propres est défini par M. Stockman [53] (dans un modèle quasi-statique), comme le rayon de giration de l'intensité du champ électrique du  $i^{\text{ème}}$  mode propre :

$$L_i^2 = \frac{\int dV \vec{r}^2 |\vec{E}_i|^2}{\int dV |\vec{E}_i|^2} - \left( \frac{\int dV \vec{r} |\vec{E}_i|^2}{\int dV |\vec{E}_i|^2} \right)^2 \quad (1.43)$$

Ses calculs sont faits sur une grille, les coordonnées  $(y, z)$  sont les coordonnées latérales de l'échantillon et  $x$  la coordonnée verticale. Dans la figure 1.21, les résultats de distribution de tailles des modes tels que défini dans l'équation 1.43 sont représentés en fonction du paramètre spectral  $s$  avec  $s = (1 - \epsilon_{\text{metal}}/\epsilon_{\text{matrice}})^{-1}$ . On peut voir que pour un échantillon de surface 16x16, l'extension maximale d'un mode est d'environ 8. Quand on passe sur un échantillon de 32x32, l'extension maximale passe alors à 16. Cette extension suit donc la même progression que la taille de l'échantillon lui-même. Cela tend à montrer que l'extension spatiale maximale des modes est limitée par l'extension de l'échantillon lui-même. Ce résultat est très intéressant de ce point de vue. Une autre manière de calculer l'extension spatiale des modes a été proposé par le groupe de R. Carminati [74]. Leur calcul est basé sur la CDOS (cross density of optical states/densité croisé d'états optiques). Cette grandeur va donner un poids important aux couples de points qui sont connectés par la fonction de Green. En sommant ensuite les distances entre tous les points du système pondérées par ces poids, la distance résultante va être la distance moyenne de deux points "connectés". De quelle nature est cette connexion dans la CDOS ? Partons d'une mesure de champ proche comme par exemple celle représentée figure 1.22. Nous pouvons venir exciter au niveau d'un point  $\vec{r}$  le système à une pulsation  $\omega$ . L'énergie va alors être transféré aux modes auxquels appartient le point  $\vec{r}$  pour cette pulsation. Cette approche



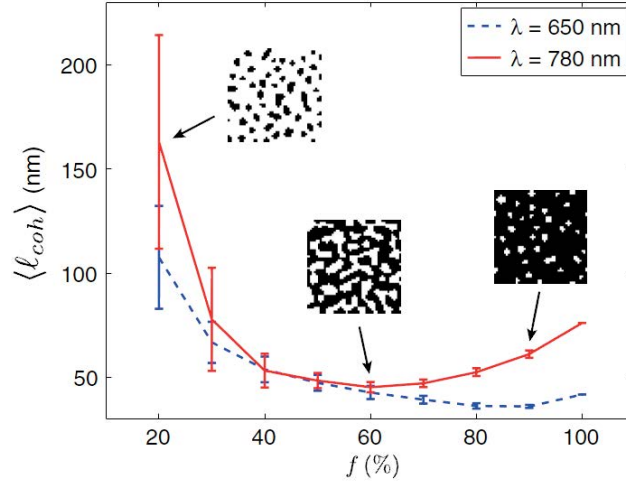
**Figure 1.22** – Champ proche optique d'un échantillon 2D désordonné métal-diélectrique (réalisé à partir de [65])

intuitive est décrite mathématiquement par la fonction de Green. En effet, pour connaître le champ induit en un point  $\vec{r}'$  par l'excitation du point  $\vec{r}$ , nous avons vu justement dans les paragraphes introductifs à la fonction de Green que l'on peut utiliser la fonction de Green entre  $\vec{r}$  et  $\vec{r}'$  (cf équation (1.12) en inversant les notations  $r$  et  $r'$ ). La CDOS, quand à elle, va être la somme de ces différentes connexions. On peut donc représenter la CDOS en fonction de la distance entre les couples de points pris en compte. Comme la CDOS est grande lorsque deux points font partis du même mode (et petite sinon), la CDOS va pouvoir révéler une information sur la taille des modes. Les résultats de [74] sont présentés figure 1.23 et montrent que les tailles de modes sont de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Néanmoins, une petite taille moyenne des modes n'empêchent pas la possibilité d'avoir quelques modes très étendus. De plus, leur simulation numérique a été effectuée en utilisant une modélisation d'échantillon dont la taille est inférieure à la longueur d'onde, ce qui limite d'office la taille des modes.

La question de savoir s'il existe des modes étendus a été au centre d'une étude expérimentale menée au cours de ma thèse qui sera présenté au chapitre 3.

### 1.2.4 Bilan

Nous avons vu que les milieux 2D-désordonnés sont très intéressants du point de vue de la structure de champ proche optique. Il reste encore de nombreuses questions sur les modes qui sont présents lors d'une excitation du système, nous aborderons cela dans le chapitre 3 d'un point de vue expérimental. Dans le prochain paragraphe je vais montrer que, malgré le désordre (2D ou 3D), la manipulation du front d'onde peut permettre de garder un contrôle sur les interférences désordonnées des ondes qui se propagent à travers(3D)/sur(2D) l'échantillon.



**Figure 1.23** – Valeur moyenne et variance (barres d'erreurs) de la longueur de cohérence calculée à une distance de 40nm au dessus du film en fonction de la fraction surfacique de métal. Encart : géométrie typique d'un film (le noir correspond à l'or) (tiré de [74])

## 1.3 Combattre le désordre par le contrôle du front d'onde

### 1.3.1 Principe du contrôle de front d'onde

Huyguens explique dans le traité de la lumière en 1678 qu'un front d'onde plan peut être vu comme la somme de fronts d'ondes sphériques provenant de sources secondaires avec lesquelles on peut décomposer un objet. A cette époque, la lumière était perçue comme se déplaçant dans l'éther. Fresnel complète en 1818 dans son mémoire de diffraction de la lumière : "Chaque point M d'une surface S atteinte par la lumière peut être considéré comme une source secondaire émettant une onde sphérique dont l'amplitude et la phase sont celle de l'onde incidente au point M". Nous pouvons appliquer cela au faisceau laser qui constitue une onde incidente et décomposer son plan incident en sources secondaires. Chacune d'entre elles a alors une amplitude et une phase et peut être repérée par ses coordonnées. On peut donc écrire en toute généralité que le champ en sortie d'un système optique au point  $\vec{r}$  est :

$$E((i', j')) = \sum_{i,j} a_{inc}(i, j) e^{i\phi_{inc}(i,j)} T((i, j), (i', j')) \quad (1.44)$$

où  $(i, j)$  sont les coordonnées d'un point dans le plan à l'entrée du système optique,  $a_{inc}(i, j)$  et  $\phi_{inc}(i, j)$  sont l'amplitude et la phase qui arrivent sur l'élément  $(i, j)$  et  $T((i, j), (i', j'))$  est la fonction de transfert du système optique entre la position  $(i, j)$  et la position d'observation  $(i', j')$ . La fonction de transfert est une fonction linéaire et est fixé par le système optique et en particulier par l'échantillon. Le contrôle de front d'onde permet de modifier le front d'onde incident au système (amplitude et phase a priori).

Historiquement, le domaine académique précurseur en matière de contrôle de front d'onde a été l'astronomie, afin de contrer les effets de l'atmosphère sur la vision d'étoiles

lointaines grâce aux miroirs déformables [75–77]. Cette méthode a ensuite été déployée pour des applications d'imagerie [78, 79]. Dans le même temps, une autre approche a été développée avec l'arrivée du modulateur spatial de lumière (SLM). Le SLM a la propriété d'être une matrice de pixel dont chaque pixel peut déphaser et modifier l'amplitude d'une onde incidente. En faisant correspondre chaque pixel du SLM aux pixels  $(i, j)$  virtuels du plan incident au système, la formule devient :

$$E((i', j')) = \sum_{i,j} a_{inc}(i, j) e^{i\phi_{inc}(i,j)} t(i, j) e^{i\Delta\phi(i,j)} T((i, j), (i', j')) \quad (1.45)$$

où  $t(i, j)$  et  $\Delta\phi(i, j)$  sont respectivement le coefficient de transmission en amplitude et le déphasage induit par le SLM au niveau du pixel  $(i, j)$ .

Pendant ma thèse, j'ai utilisé un SLM "phase only/phase uniquement" qui a la propriété d'induire un déphasage mais de ne pas modifier l'amplitude incidente. L'équation se réduit alors à :

$$E((i', j')) = \sum_{i,j} a_{inc}(i, j) e^{i\phi_{inc}(i,j)} e^{i\Delta\phi(i,j)} T((i, j), (i', j')) \quad (1.46)$$

### 1.3.2 Contrôle de systèmes 3D diélectriques

Dans le cas d'un milieu 3D désordonné, le terme  $T((i, j), (i', j'))$  représente une fonction linéaire très complexe mais qui induit une statistique sur la distribution en intensité de la figure de speckle (figure obtenue à la sortie d'un milieu désordonné) dans le plan de sortie de l'échantillon de type Poisson. La probabilité de trouver un grain d'intensité  $I$  est  $p(I) = \frac{1}{\mu} e^{-I/\mu}$  où  $\mu$  est l'intensité moyenne de la figure de speckle. Elle implique aussi une distribution uniforme entre 0 et  $2\pi$  sur la phase des différents grains de speckle. On pourrait donc en théorie scalaire écrire :

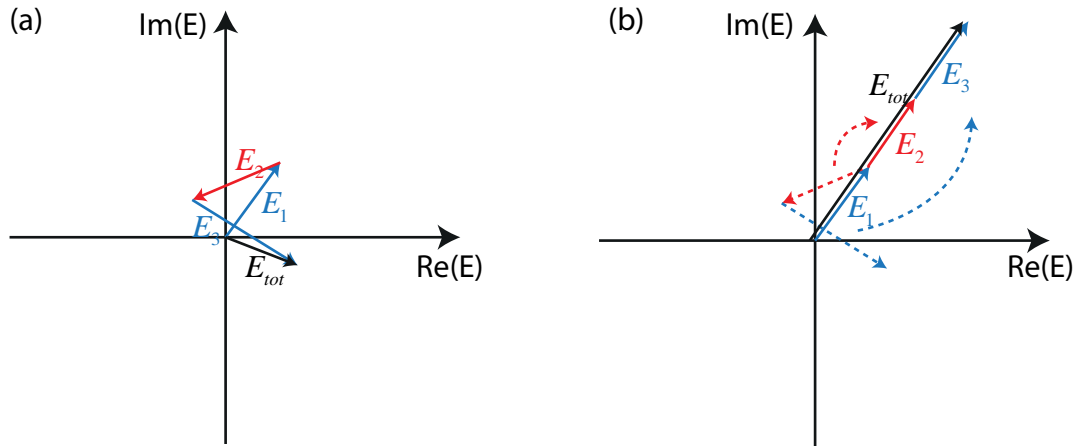
$$T((i, j), (i', j')) = t'((i, j), (i', j')) e^{i\Phi_{(i,j),(i',j')}} \quad (1.47)$$

où  $\Phi_{i,j}$  est un déphasage qui suit une loi continue entre 0 et  $2\pi$ .

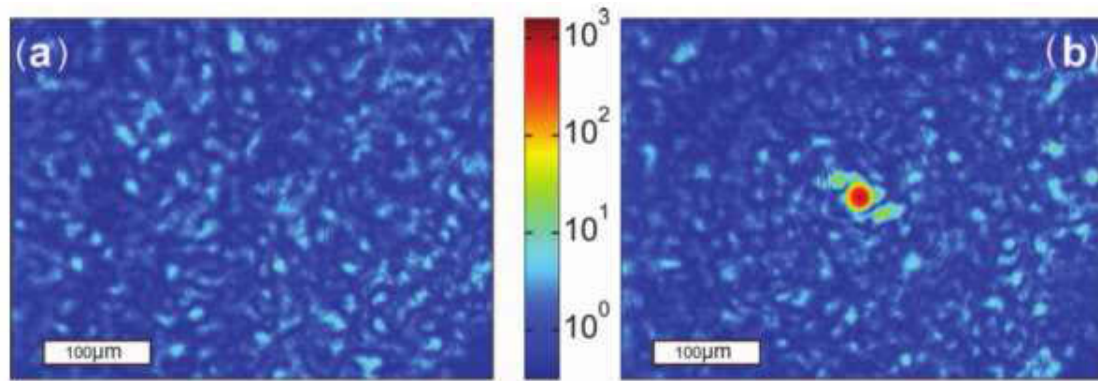
Ce qui donne au final :

$$E((i', j')) = \sum_{i,j} a_{inc}(i, j) e^{i\phi_{inc}(i,j)} t'((i, j), (i', j')) e^{i(\Delta\phi(i,j) + \Phi_{(i,j),(i',j')})} \quad (1.48)$$

Le SLM intervient donc directement sur la phase de chaque chemin lumineux à travers l'échantillon. Il va donc être un outil pour contrôler les interférences de tous les chemins qui ont parcouru le milieu et qui arrivent en un point  $(i', j')$ . A une position donnée sur la figure de speckle, l'intensité correspond à des interférences aléatoires entre les différents chemins. On peut représenter chaque chemin par un vecteur sur le schéma 1.24(a). La norme du vecteur représente l'amplitude du champ et sa direction la phase. La résultante du champ est la somme des différents vecteurs et, puisque chaque vecteur a une direction aléatoire, la résultante peut prendre n'importe quelle valeur. L'action du SLM va être de déphaser chaque chemin ce qui correspond à une rotation du vecteur champ dans le plan  $(\text{Re}(E), \text{Im}(E))$ . Cette technique va être exploitée pour contrôler le champ à la sortie de l'échantillon par une méthode itérative décrite initialement dans l'article de I.



**Figure 1.24** – Représentation de la somme des champs élémentaires (ici 3 contributions) qui interfèrent en  $\vec{r} = (i', j')$  (a) avant correction du SLM (b) après correction du SLM



**Figure 1.25** – Transmission à travers un milieu fortement diffusant de  $\text{TiO}_2$ . (a) Transmission avec un faisceau non mise en forme, (b) transmission après optimisation pour focaliser sur la cible. La lumière est focalisé avec une intensité 1000 fois supérieur au speckle original (tiré de [80]).

Vellekoop [80] que je vais maintenant présenter.

### Processus itératifs

La première expérience de contrôle actif du front d'onde sur les échantillons 3D désordonnés diélectriques date de 2007 [80]. Le principe repose sur le fait qu'un pixel du SLM contrôle une composante du champ en sortie. Ainsi, en déphasant correctement chaque pixel, on peut contrôler l'interférence résultante de tous les chemins en un point à la sortie de l'échantillon, et en particulier la rendre constructive. C'est ce qui est présenté figure 1.24 : On part d'une interférence désordonnée (figure 1.24(a)) pour arriver à une interférence constructive entre les différentes composantes (figure 1.24(b)).

Sur la figure 1.25, on peut voir la figure de speckle avant et après correction. Ce processus d'optimisation est un processus itératif. On ne connaît pas à l'avance les déphasages à appliquer pour obtenir un point de focalisation. On désigne donc une cible et un moyen de mesurer l'intensité en ce point, puis de manière itérative, les phases des différents pixels du SLM sont modifiées jusqu'à avoir l'intensité la plus grande possible au niveau du point

cible.

Différentes méthodes existent pour réaliser ce processus itératif :

- **Algorithme séquentiel continu**

Dans cet algorithme, les pixels (ou macro-pixels) vont être manipulés un par un. Le changement de phase de chaque pixel aura un impact sur l'intensité mesurée et on choisit ainsi la meilleure configuration. La valeur de déphasage de ce pixel est alors enregistrée et le SLM passe au contrôle du pixel voisin. Cet algorithme est très vite inutilisable si la mesure est très bruitée. En effet, le fait de ne jouer que sur un pixel va induire un changement d'intensité en  $1/N$  avec  $N$  le nombre de pixels (ou macro-pixels) contrôlés. En cas de trop fort bruit, la variance du signal mesuré pourrait se retrouver supérieure à la variance induite par le contrôle d'un pixel. Les méthodes suivantes ont été développées pour palier à ce problème.

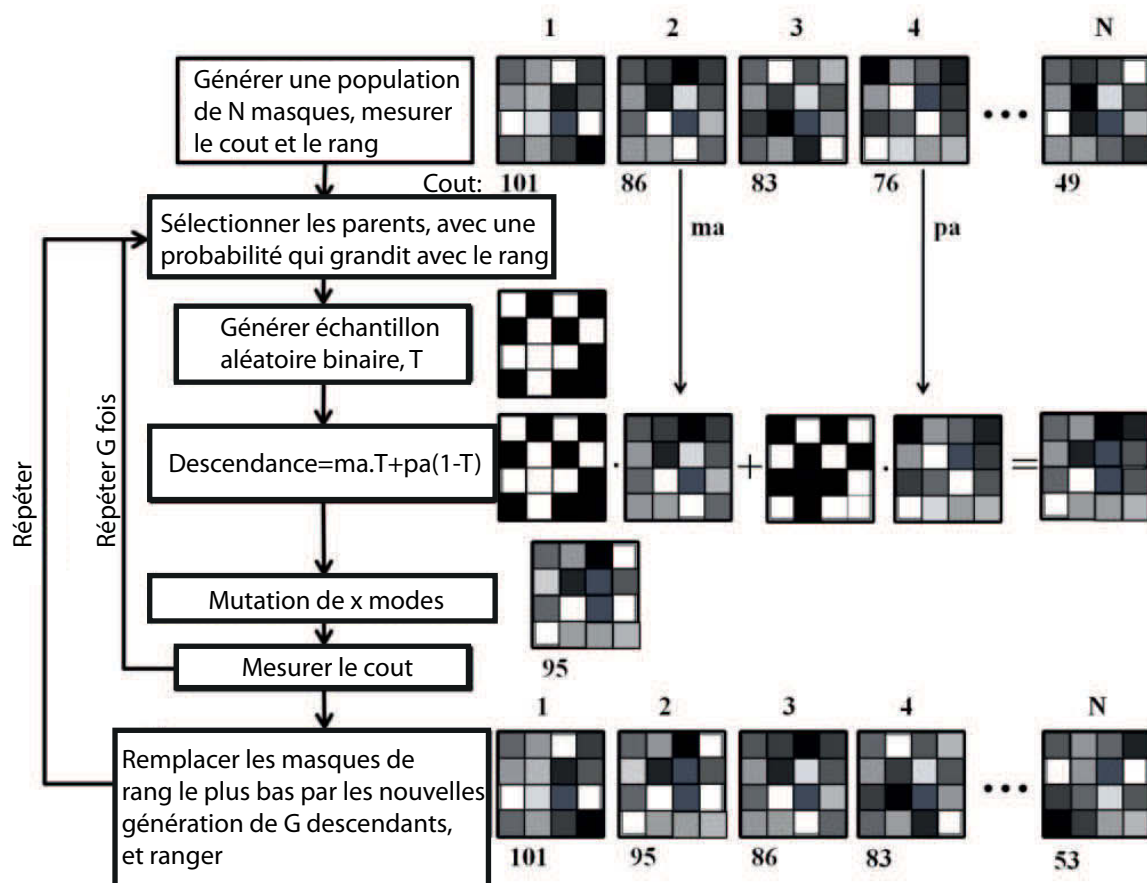
- **Algorithme de partition**

Dans cet algorithme, ce n'est pas un pixel mais la moitié des pixels qui sont contrôlés. Cette moitié est choisie de manière aléatoire et là encore, des déphasages sont appliqués. La configuration qui donne le meilleur résultat sur la cible est alors enregistré, et le SLM passe ensuite au contrôle d'un autre ensemble de  $N/2$  pixels avec  $N$  le nombre total de pixel sur le SLM. Cet algorithme est efficace pour combattre le bruit mais à le désavantage de converger lentement.

- **Algorithme génétique**

Dans cet algorithme [81], l'algorithme va utiliser deux principes extraits de la vie organique : les croisements et les mutations, pour réussir à faire évoluer les masques du SLM et avoir la meilleure optimisation possible. La figure 1.26 décrit les différentes étapes pour mener une optimisation avec cet algorithme. On commence par créer une population de masques de phases aléatoire. Ensuite, il faut évaluer la fonction de coût de chaque masque en mesurant l'intensité lumineuse au niveau du point d'intérêt. Les masques sont alors rangés dans l'ordre. On choisit des parents  $ma$  et  $pa$ . Ils sont choisis parmi les masques triés en sachant qu'ils ont plus de chance d'être choisis quand leur rang est élevé. La descendance  $D$  est créée en combinant les masques  $ma$  et  $pa$  grâce à l'espèce modèle,  $T$  par la relation  $D = ma(T) + pa(1-T)$ , et en réalisant  $x$  mutations sur le nouveau masque ainsi obtenu. Il faut alors remesurer la fonction coût de ce nouveau descendant et ranger ce nouvel individu parmi les autres. Le processus se répète pendant un certain nombre d'itérations ou jusqu'à ce qu'une solution satisfaisante soit atteinte. Pour plus, de détails, se reporter à l'article de D.B.Conkey [81]. Cette algorithme est plus rapide que les autres, n'atteindra jamais la valeur optimale, mais il en sera néanmoins très proche.

Dans toutes ces méthodes, il existe une fonction de coût (par exemple l'inverse de l'intensité en un point lorsque l'on veut focaliser en ce point) et l'algorithme va avoir pour objectif de trouver les paramètres qui minimisent cette fonction coût. Par contre, en cas de changement de cible, et donc de fonction de coût, il faudra refaire tourner la boucle d'optimisation et cela reprendra du temps. Une autre classe de méthode existe donc : la mesure de la matrice de transmission.



**Figure 1.26** – Traduit à partir de [81]. Un diagramme en bloc montre les étapes de l'algorithme génétique : (1) Une population de masques de phases est créée (2) La fonction de coût de chaque masque est mesurée et les masques sont alors rangés (3) On choisit des parents  $ma$  et  $pa$ . Ils sont choisis avec plus de probabilité quand leur rang est grand. La descendance est créée en combinant les masques  $ma$  et  $pa$  en utilisant l'espèce modèle,  $T$  (un masque aléatoire binaire), et en réalisant  $x$  mutations sur le nouveau masque ainsi obtenu. (4) La fonction coût de ce nouveau descendant est alors mesurée et utilisée pour le ranger dans la population déjà existante. (5) Le processus se répète pendant un certain nombre d'itérations ou jusqu'à ce qu'une solution satisfaisante soit atteinte.



### Approche matricielle

La méthode suivante, la focalisation grâce à la matrice de transmission [82], a été développé pour connaître en une seule fois l'ensemble des paramètres du système et pour pouvoir optimiser en tout point.

Dans le cas d'un système linéaire, en toute généralité, le champ en un pixel sur la caméra d'observation peut être écrit comme :

$$E_j^{out} = \sum_i T_{ij} E_i^{in} \quad (1.49)$$

où  $E_j^{out}$  est le champ en sortie sur le pixel  $j$  de la camera,  $T_{ij}$  est l'élément de la matrice de transmission entre le pixel d'entrée  $i$  et le pixel de sortie  $j$  et  $E_i^{in}$  est le champ en entrée sur le pixel  $i$  du SLM.

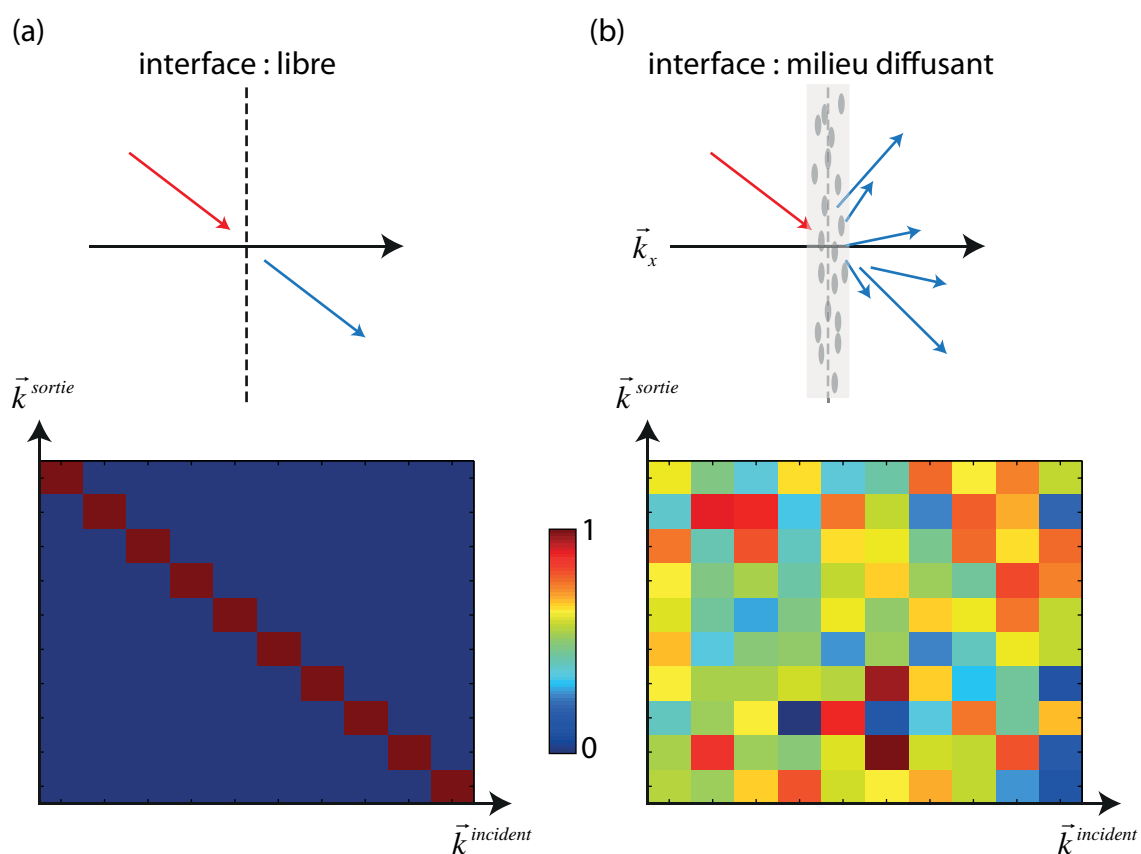
Il est possible d'apprendre la matrice de transmission en enregistrant la sortie sur la caméra pour chaque vecteur d'une base en entrée. Une base bien adaptée à ce problème est la base d'Hadamard [82]. Elle présente la particularité d'avoir la moitié de ses pixels à 1 et l'autre à -1, à comparer avec la base canonique où il y a un seul 1 et tous les autres pixels à 0. L'intérêt de la base d'Hadamard est d'engendrer un changement plus important à la sortie du système qu'en base canonique. Ainsi, la mesure bénéficiera d'un meilleur rapport signal/bruit. Une explication complète peut être trouvée dans la thèse de S. Popoff [83]. Si le SLM est positionné dans le plan de Fourier de l'échantillon, chaque pixel du SLM permet de contrôler un vecteur  $\vec{k}$  particulier. Sur la figure 1.27(a), nous voyons que sans objet diffusant, la matrice de transmission ne serait composée que d'une diagonale qui indique la conservation du vecteur  $\vec{k}$  incident alors que dans le cas d'un milieu diffusant, c'est une matrice aléatoire qui va relier les vecteurs d'entrée aux vecteurs de sortie.

Une fois la matrice de transmission mesurée, ce qui prend le même temps qu'une optimisation séquentielle, il est possible de l'utiliser pour trouver le vecteur à envoyer sur le SLM pour la sortie désirée. La matrice contient toutes les informations pour focaliser en n'importe quel point en sortie. Par conséquent, la connaissance de la matrice de transmission permet de focaliser instantanément en tout point sans avoir à faire d'optimisation. Le gain de temps est donc considérable.

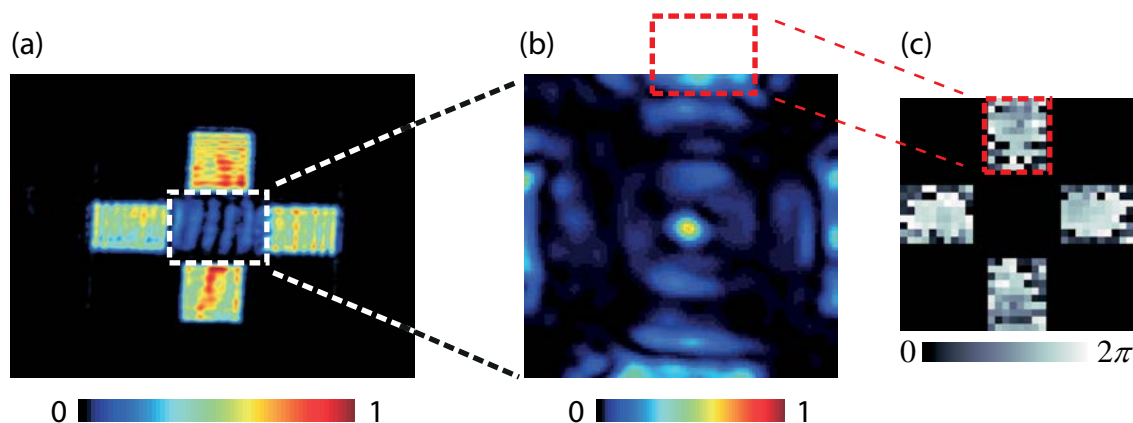
### Conclusion

Le contrôle actif du front d'onde est un domaine très actif [80, 84–91]. Quel que soit la méthode, nous avons vu qu'il est possible d'arriver à focaliser en sortie de milieux fortement diffusant. Cela a permis par exemple de créer des systèmes d'imagerie dans des milieux diffusant à la limite de diffraction [92], ou de pouvoir retrouver un objet après une mesure derrière le milieu diffusant [86, 93]. Durant ma thèse je me suis intéressé à la possibilité de pouvoir utiliser le contrôle de front d'onde sur le domaine du champ proche, ce sera le thème du chapitre 2.





**Figure 1.27** – Représentation de la matrice de transmission de différents milieux : (a) sans milieu diffusant, le vecteur  $\vec{k}$  est conservé (b) avec un milieu diffusant, le vecteur  $\vec{k}$  incident va donner différents  $\vec{k}$  en sortie.



**Figure 1.28** – (a) La zone centrale n'est pas éclairée, contrairement aux quatre zones carrées autour. Les franges dans cette zone centrale sont dues à la diffraction de l'onde plasmonique stationnaire généré sur la surface. L'excitation est uniforme dans les quatre zones. (b) Le front d'onde est modulé pour créer une interférence constructive au centre de la zone non éclairée. C'est une interférence plasmonique dû à la modulation en phase des quatre zones représentées en (c) (tiré de [114]).

### 1.3.3 Contrôle sur systèmes 2D métal-diélectriques

Dans les cas des milieux 2D, la propagation a lieu dans le plan de l'échantillon. Il n'y a pas de propagation libre dans l'axe perpendiculaire à l'échantillon. Pour contrôler l'émission optique du système, il y a deux manières très différentes de procéder : en nanostructurant le milieu lui-même pour engendrer la réponse souhaitée, c'est le contrôle passif, ou alors en contrôlant le front d'onde incident, c'est le contrôle actif. Dans le premier cas, la simulation numérique associée aux capacités de conception de systèmes nanométriques permettent de concevoir des systèmes qui ont les réponses désirées [43, 94–102]. Néanmoins, le contrôle est figé, ne peut pas être modifié dans le temps.

Le contrôle actif a été introduit à partir du contrôle de l'enveloppe temporelle de l'impulsion d'excitation femto-secondes [103]. En 2002, M. Stockman propose d'utiliser le contrôle de la phase d'un laser impulsif pour contrôler en temps et dans l'espace une interférence de type plasmonique [104–106]. M. Aeschlimann réalise expérimentalement un contrôle de ce type en 2007 [107] et Li propose une autre expérience de contrôle [108] basé sur le renversement temporel [109, 110]. Plus récemment, il a été montré expérimentalement qu'un contrôle uniquement spatial du front d'onde de lasers continus était aussi possible pour avoir un contrôle de l'émission d'une antenne plasmonique [111–113]. Une autre expérience de contrôle, la première sur la propagation de SPP avec un SLM à ma connaissance, est réalisé en 2011 par B. Gjonaj et al. [114]. Cette expérience consiste à venir contrôler la phase d'excitation des SPPs sur un réseau de trou dans une couche d'or. Ce réseau est un support de propagation des SPPs. En venant éclairer le système avec l'angle correct pour coupler l'excitation et le SPP, ils enregistrent dans un premier temps une image où l'on voit la figure d'interférences de deux SPPs contre-propagatifs (figure 1.28 (a)). Puis, en modulant la phase du champ incident grâce à un SLM, les auteurs montrent qu'il est possible de contrôler ces interférences et de focaliser les plasmons en un point désiré (figure 1.28 (b)). Malheureusement, ce contrôle est assez contraignant

puisque qu'il faut arriver à coupler la lumière incidente avec les modes plasmoniques, ce qui veut dire arriver avec un angle incident particulier, et travailler à une longueur d'onde donnée. Durant ma thèse, j'ai étudié la possibilité d'utiliser des milieux 2D métalliques désordonnés pour faciliter ces deux points. Ce sera l'objet des chapitres 3 et 4.

---

## Champ proche optique d'un système désordonné diélectrique 3D

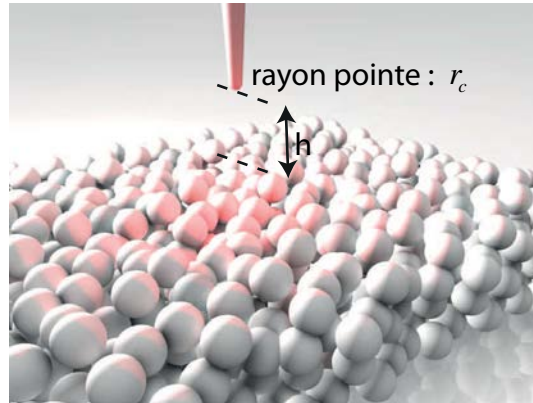
---

### Table des matières

2.1	La technique SNOM . . . . .	<b>43</b>
2.1.1	Théorie : couplage fort vs couplage faible . . . . .	43
2.1.2	Présentation rapide des différentes techniques SNOM . . . . .	44
	Technique à pointe diffusante . . . . .	45
	Technique des sondes à ouverture . . . . .	49
2.1.3	Le montage . . . . .	52
	Oscillation de la pointe . . . . .	52
	Méthode de mesure . . . . .	55
2.2	Optimisation de l'état de surface . . . . .	<b>56</b>
2.2.1	Un besoin pour lutter contre les artefacts topologiques . . . . .	56
2.2.2	Techniques de fabrication . . . . .	57
	Technique de départ . . . . .	57
	Amélioration par l'ajout d'une matrice . . . . .	58
	Différentes méthodes de fabrication . . . . .	58
2.2.3	Bilan et choix privilégié . . . . .	60
2.3	Mesure sur ZnO . . . . .	<b>62</b>
2.3.1	Mesures . . . . .	62
2.3.2	Discussion . . . . .	63
2.4	Tentative de focalisation . . . . .	<b>64</b>
2.4.1	Montage . . . . .	64
2.4.2	Stratégies pour optimiser un signal . . . . .	66

---





**Figure 2.1** – Schéma d'une pointe diffusante SNOM à la surface d'un milieu 3D désordonnée diélectrique

Le champ proche est une zone de l'espace situé à une distance  $z < \frac{\lambda}{2\pi}$  de la surface, soit quelque dizaines de nanomètres pour les longueurs d'ondes visibles. Nous avons vu dans le chapitre d'introduction que dans ce régime, nous nous attendons à des structures sub-longueur d'ondes. Nous allons mesurer ces structures dans ce chapitre grâce à une mesure de champ proche optique. Nous verrons aussi une tentative de contrôle sur ces structures.

Le SNOM (scanning near-field optical microscopy) est une technique de mesure du champ proche optique. La technique date de la fin des années 80 pour l'imagerie dans le visible avec une des premières expériences réalisé par D. Pohl en 1986 [115, 116] à 488nm. Le concept relève de E.H.Synge [117] qui suggérait d'utiliser une nanoparticule d'or placée dans la zone de champ proche pour diffuser le champ proche optique, ou bien un trou de taille nanométrique dans une plaque (voir aussi la correspondance entre Synge et Einstein dans la référence [118]). Ces deux idées seront à l'origine des deux types de SNOM : à pointe diffusante ou à pointe à ouverture.

Pour mettre en œuvre cette idée, il a fallu attendre le développement technologique des piézoélectriques capable d'effectuer des déplacements de l'ordre du nanomètre.

Je me concentrerai dans ce chapitre à discuter du SNOM à pointe diffusante. Cette pointe diffusante est un cône dont l'apex a un rayon de courbure de l'ordre du nanomètre ou dizaine de nanomètre. La pointe est amené en champ proche et va convertir, tel une antenne, un champ local en un champ propagatif (voir figure 2.3).

## 2.1 La technique SNOM

### 2.1.1 Théorie : couplage fort vs couplage faible

La question du couplage faible/couplage fort est un outil pour répondre à la question : notre mesure est-elle en train de fortement perturber le système (couplage fort) ou bien permet-elle de faire une mesure non - ou faiblement - perturbative (couplage faible) ? Sur le schéma 2.1, chaque bille représente une particule de l'échantillon, et est à une position  $\vec{r}_j$ . La pointe, elle peut être modélisé par un dipôle situé à son apex à une position  $\vec{r}_p$ .

Le champ électrique au niveau de la pointe est alors [119] :

$$\vec{E}(\vec{r}_p) = \vec{E}_{in}(\vec{r}_p) - \mu_0 \omega^2 \sum_{j=1}^N \alpha_j G(\vec{r}_p, \vec{r}_j) \vec{E}(\vec{r}_j) \quad (2.1)$$

avec  $\vec{E}_{in}(\vec{r}_p)$  le champ incident au niveau du dipôle,  $\omega$  la fréquence de l'onde incidente,  $G$  la fonction de Green du système total et  $\vec{E}(\vec{r}_j)$  le champ au niveau du  $j^{\text{ème}}$  dipôle. On retrouve avec cette formule la formulation intégrale que nous avons déjà vu dans le premier chapitre pour décrire la diffusion multiple 1.13. Si la pointe ne perturbe pas le système, cela veut dire que le champ en  $\vec{r}_j$  sera le même avec ou sans pointe dans le système. Soit  $\vec{E}(\vec{r}_j)$  le champ calculé en prenant en compte la présence de la pointe. Soit  $\vec{E}^0(\vec{r}_j)$  le champ calculé sans la présence de la pointe. Et enfin soit  $\vec{E}^1(\vec{r}_j)$  la différence de ces deux champs. Pour que le couplage soit faible, S.I. Bozhevolnyi [119] propose de fixer comme critère  $\vec{E}^0(\vec{r}_j) \gg \vec{E}^1(\vec{r}_j)$ . Il montre que l'on peut relier ce critère au facteur d'amplification du champ au niveau de la pointe, et que le facteur d'amplification critique est :

$$Q \sim \frac{\varepsilon + 2}{\varepsilon - 1} \left( \frac{h}{r_c} \right)^3 \quad (2.2)$$

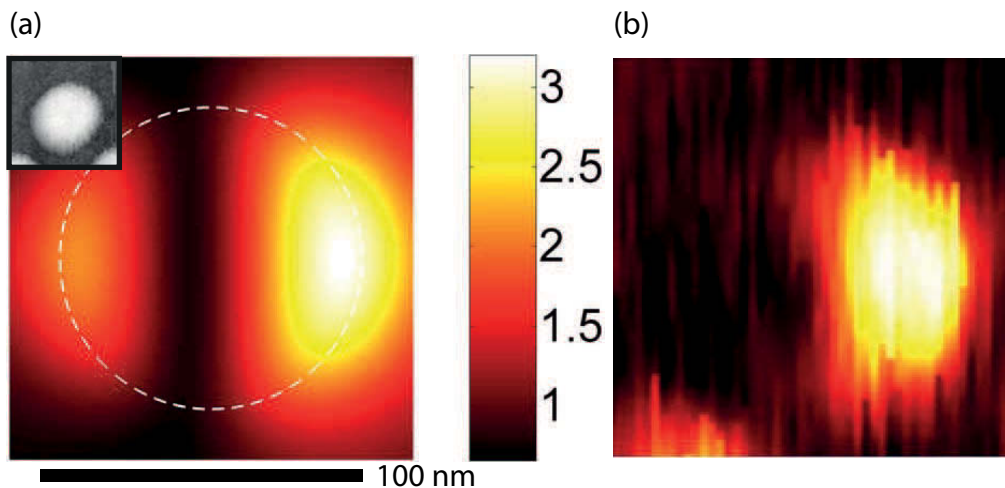
avec  $\varepsilon$  la constante diélectrique de la pointe,  $r_c$  son rayon de courbure et  $h$  la distance échantillon-pointe. Avec  $h = 2r_c$  (situation typique), et  $|\varepsilon| \gg 1$  (cas des métaux nobles) on obtient un facteur d'amplification de 8. Il faut donc être vigilant lors de mesure SNOM, et en particulier sur les milieux désordonnés, à évaluer le facteur d'amplification pour pouvoir vérifier que l'on travaille dans un mode de couplage faible. Dans le cas contraire, il serait difficile de tirer des conclusions sur le système puisque celui-ci serait modifié par la présence de la pointe.

Expérimentalement, ce problème a été mis en évidence [120] avec une expérience de champ proche sur un nano-disque en or. La comparaison du champ optique théorique de ces nano-disques et la mesure faite avec une pointe recouverte d'un métal de transition (Platine) montre l'influence du couplage fort. On voit en effet sur la figure 2.2 que la cartographie de champ proche est fortement modifiée dû à la présence de la pointe métallique. A l'opposé, l'utilisation d'une pointe non métallique permet de retrouver la distribution du champ théorique [120] grâce à une situation de couplage faible. Une autre conséquence du couplage fort entre la pointe métallique et l'échantillon est un décalage spectral de la résonance du disque qui passe de 633nm à une valeur supérieur ou inférieur en fonction de la position de la pointe au dessus de l'échantillon. Ceci est une autre preuve du couplage fort entre la pointe et l'échantillon. Au travers ce paragraphe, nous avons vu qu'il est important de bien caractériser la relation de couplage entre la pointe et l'échantillon pour interpréter les résultats par la suite.

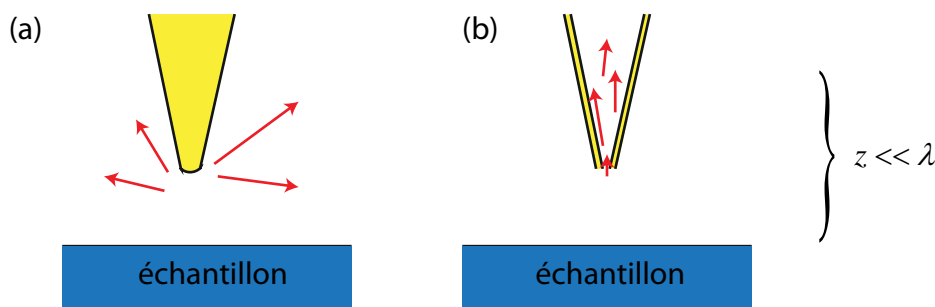
### 2.1.2 Présentation rapide des différentes techniques SNOM

En terme de technique de mesure SNOM, il existe deux techniques :

- avec une pointe diffusante, souvent métallique 2.3(a),



**Figure 2.2** – (a) Calculated near-field amplitude on top of a gold nanodisk in absence of the tip -inset : Topography and - (b) near-field amplitude signal s3 (third harmonic demodulation) obtained with use of a Pt-coated Si tip. Réalisé à partir de [120]



**Figure 2.3** – (a) Une pointe diffusante couple le champ-proche en champ propagatif (b) une pointe à ouverture se couple au champ proche qui se propage dans la fibre

- avec une pointe à ouverture, souvent une fibre étirée, parfois couverte de métal.

2.3(b)

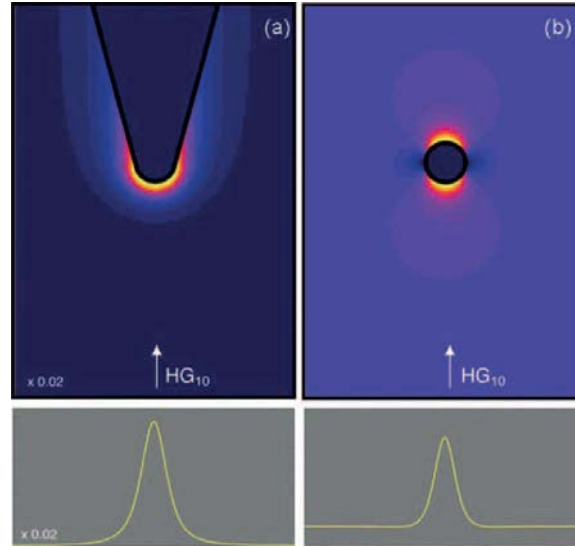
Je vais me concentrer sur la technique de pointe diffusante qui est celle que j'ai utilisée durant ma thèse.

### Technique à pointe diffusante

Cette technique est la plus résolue spatialement des deux. De quelques dizaines de nanomètres [115, 116, 121, 122], on peut atteindre aujourd'hui l'ordre du nanomètre [123–125]. De telles résolutions permettent d'utiliser le SNOM pour imager des molécules uniques fluorescentes [126] ou pour faire de la diffusion Raman exalté par la pointe (TERS) [127] à l'échelle de la molécule unique [128, 129]. Pour décrire l'interaction entre la pointe et le substrat, la pointe peut être modélisée comme un dipôle [130], une sphère [131], une sphéroïde prolata [132], ou bien en discrétisant la pointe avec la méthode des éléments finis [133]. Ces modèles permettent de prendre en compte l'effet non pas seulement du bout de la pointe mais aussi du reste de celle-ci qui joue un rôle sur le champ diffusé qui arrive sur le détecteur.

Néanmoins, même si la modélisation de la pointe comme une sphère ne permet pas de





**Figure 2.4** – Comparison of field distributions ( $E_2$ ) near a gold tip and a gold particle irradiated by an on-axis focused Hermite-Gaussian (1, 0) laser mode. At the apex of tip the exciting-laser field is polarized along the tip axis resulting in a longitudinal polarization. The resulting field is enhanced near the tip apex. The line scans at the bottom represent the field distribution on a transverse line 1 nm in front of tip and particle, respectively. However, the field distribution in the case of the metal tip has been scaled by a factor of 0.02. The qualitative agreement between the field distributions indicates that the tip can be modeled as a particle with a polarizability that depends on the field-enhancement factor. tiré de [134]

comprendre avec exactitude le comportement du champ au niveau du détecteur, il permet néanmoins de retrouver le comportement au niveau de la pointe (cf figure 2.4).

Plusieurs méthodes de calcul du champ électrique dans un contexte SNOM existent. Je vais en présenter deux, la première méthode est historique, c'est l'utilisation du dipôle image. La deuxième, plus moderne, est basée sur la fonction de Green.

- Méthode du dipôle image

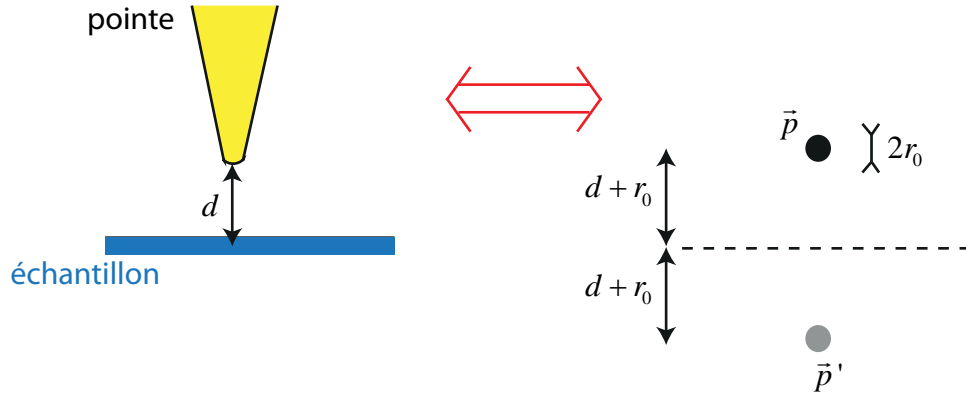
Sans échantillon, avec la pointe seulement, le champ électrique à proximité de la pointe peut être décrit [135] en modélisant la pointe par un dipôle situé au bout de la pointe et décrit par :

$$\vec{p}(\omega) = \begin{bmatrix} \alpha_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{\parallel} \end{bmatrix} \vec{E}_0(\omega) \quad (2.3)$$

où l'axe  $z$  est l'axe de la pointe.  $\vec{E}_0$  est le champ électrique incident en absence de la pointe. La polarisabilité transverse  $\alpha_{\perp}$  est identique à la polarisabilité en approximation quasi-statique d'une petite sphère

$$\alpha_{\perp} = 4\pi r_p^3 \frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \varepsilon_0 \quad (2.4)$$

où  $\varepsilon$  est la susceptibilité de la pointe et  $r_p$  est le rayon de la pointe. Quand à la



**Figure 2.5** – Equivalence du système échantillon+pointe et du système des dipôles images. Le dipôle  $\vec{p}$  modélise la pointe et induit un dipôle image  $\vec{p}'$ . Le champ au dessus du substrat est alors la superposition des champs induit par chaque dipôle.

polarisabilité longitudinale, elle est donnée par :

$$\alpha_{\parallel} = 8\pi\epsilon_0 r_p^3 f_e(\omega) \quad (2.5)$$

où  $f_e$  est un facteur d'amplification du champ complexe. La référence [136] permet de faire le calcul de  $f_e$  pour une longueur d'onde donnée, en connaissant le matériau et le rayon de la sphère modélisant la pointe.

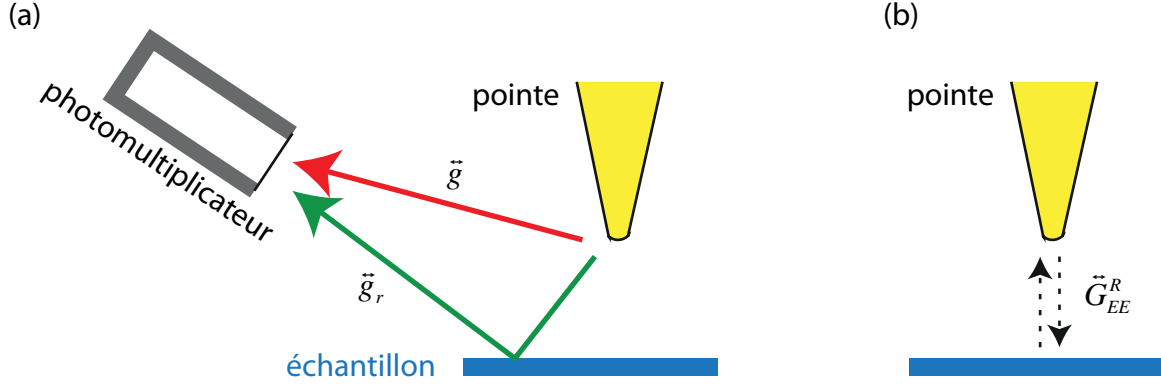
Le champ électrique  $\vec{E}$  au niveau de la pointe peut alors être calculé par :

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0(\vec{r}) + \mu_0\omega^2 \vec{G}(\vec{r}, \vec{r}_0) \vec{p} \quad (2.6)$$

où  $\vec{r}_0$  est la position de  $\vec{p}$  et  $\vec{G}$  est le tenseur de Green en espace libre. Cette équation présume qu'il n'y a pas de surface en dessous de la pointe. Si l'on veut prendre en compte l'effet du substrat, une possibilité développée est la méthode des images [137]. Celle-ci est valable dans l'approximation quasi-statique, ce qui est justifié dans notre situation puisque l'extension spatiale du système pointe+substrat en vis-à-vis est de quelques dizaines de nanomètres. Avec ce modèle, le champ au-dessus du substrat peut être écrit comme la superposition du champ dû au dipôle en  $\vec{r}_0$  et du champ dû à un dipôle induit (le dipôle image) qui serait situé à une distance  $d + r_0$  en dessous du substrat (voir figure 2.5),  $d$  étant la distance substrat-pointe et  $r_0$  le rayon de l'apex de la pointe. Ce dipôle induit a un moment dipolaire  $\vec{p}' = \beta \vec{p}$  avec  $\beta = \frac{\epsilon_{substrat}-1}{\epsilon_{substrat}+1}$ . Pour éviter les lourdeurs de calcul, il est possible d'incorporer les effets du dipôle image directement dans le moment dipolaire du dipôle de la pointe avec une polarisabilité effective  $\alpha_{eff}$  :

$$\vec{p} = [\alpha_{eff}] \vec{E}_0 \quad (2.7)$$

Là encore la polarisabilité est différente pour la composante du champ qui est selon



**Figure 2.6** – Deux phénomènes simultanés pour comprendre la diffusion de la pointe : (a) Représentation des deux principales propagations qui contribuent au champ sur le détecteur (b) Représente l'interaction entre la pointe et l'échantillon, modélisé par  $G_{EE}^R$

la pointe ( $\alpha_{eff,\parallel}$ ) et celle qui lui est perpendiculaire ( $\alpha_{eff,\perp}$ ) :

$$\alpha_{eff,\parallel} = \frac{\alpha_{\parallel}(1 + \beta)}{1 - \frac{\alpha_{\parallel}\beta}{16\pi\epsilon_0(d+r_p)^3}} \quad (2.8)$$

$$\alpha_{eff,\perp} = \frac{\alpha_{\perp}(1 - \beta)}{1 - \frac{\alpha_{\perp}\beta}{32\pi\epsilon_0(d+r_p)^3}} \quad (2.9)$$

- Méthode du développement du tenseur de Green

Avec cette méthode, le but est de fournir une méthode de calcul pour modéliser le signal qui arrive au niveau du détecteur. Une approximation a été proposé [138] en considérant que le signal qui arrive au niveau du détecteur est dû principalement à deux sources (cf figure 2.6(a)) la première est la propagation directe de la pointe jusqu'au détecteur, modélisé par le tenseur de green de propagation libre  $\overleftrightarrow{g}$ . La seconde est la propagation après une réflexion sur la surface modélisé par le tenseur de green  $\overleftrightarrow{g}_r$ . Ces tenseurs de Green permettent de propager le dipôle  $\vec{p}$  au niveau de la pointe ( $\vec{r}_p$ ) avec  $\vec{p} = [\alpha] \vec{E}_{loc}$ .  $\vec{E}_{loc}$ , quand à lui, peut s'écrire [138] (cf 2.6(b)) :

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0(\vec{r}_p) + (\overleftrightarrow{G}_{EE}^R(\vec{r}_p, \vec{r}_p)\alpha) \vec{E}_0(\vec{r}_p) + (\overleftrightarrow{G}_{EE}^R(\vec{r}_p, \vec{r}_p)\alpha) \overleftrightarrow{G}_{EE}^R(\vec{r}_p, \vec{r}_p)\alpha \vec{E}_0(\vec{r}_p) + \dots \quad (2.10)$$

soit

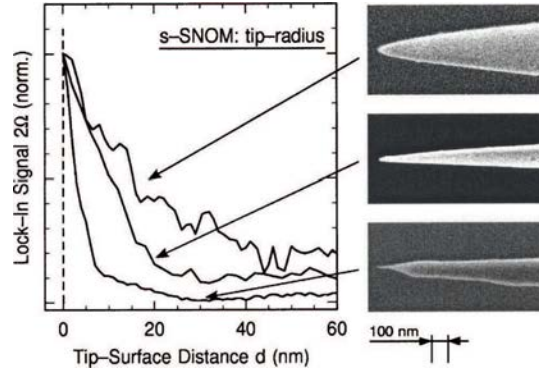
$$\vec{E}_{loc} = (\overleftrightarrow{I} - \alpha \overleftrightarrow{G}_{EE}^R(\vec{r}_p, \vec{r}_p))^{-1} \cdot \vec{E}_0(\vec{r}_p) \quad (2.11)$$

où  $\overleftrightarrow{I}$  est la matrice identité et  $\overleftrightarrow{G}_{EE}^R(\vec{r}_p, \vec{r}_p)$  est le propagateur de réflexion entre la pointe et le substrat. Il est alors possible de décrire une polarisabilité effective :

$$\alpha_{eff} = (\overleftrightarrow{I} - \alpha \overleftrightarrow{G}_{EE}^R(\vec{r}_p, \vec{r}_p))^{-1} \quad (2.12)$$

tel que :

$$\vec{E}_{loc} = \alpha_{eff} \vec{E}_0(\vec{r}_p) \quad (2.13)$$



**Figure 2.7** – Normalized tip-sample distance dependence of  $I_{2\Omega}(d)$  for tips with different radii of curvature of  $r \simeq 20\text{nm}$ ,  $r \simeq 12\text{nm}$ , and  $r \simeq 5\text{nm}$ . The ratio of  $I_{2\Omega}(0\text{nm})$  is 1 :14 :20 with the strongest signal for the  $r \leq 5\text{ nm}$  tip. tiré de [139]

Et finalement, en combinant l'interaction locale et la propagation jusqu'au détecteur, on obtient :

$$\vec{E}_{\text{détecteur}} = (\vec{g} + \vec{g}_r) \alpha_{eff} \vec{E}_0(\vec{r}_p) \quad (2.14)$$

Une limite de ces deux descriptions est qu'elles ne prennent pas en compte l'aspect de la pointe qui n'est pas seulement composé d'une sphère à son apex. Le reste de la pointe joue un rôle sur la mesure faite au niveau du détecteur [139]. On peut voir sur la figure 2.7 que la finesse de la pointe change sa réponse. Sur cette figure, les auteurs ont comparés l'évolution du champ proche en fonction de la distance pointe/surface de l'échantillon pour différentes pointes. On constate que pour la pointe la plus fine, le signal diminue beaucoup plus rapidement lorsque l'on s'éloigne de la surface qu'une pointe avec un apex moins profilé.

De plus, le champ qui arrive au détecteur ne provient pas uniquement de la propagation de la lumière depuis la pointe mais aussi de toute la lumière transmise par l'échantillon lui-même. Nous verrons au paragraphe sur le montage comment grâce à la modulation de la pointe il est possible de ne récupérer que le signal provenant de la pointe.

### Technique des sondes à ouverture

La deuxième grande catégorie de pointe est celle des pointes à ouverture [140], au travers desquelles la lumière va pouvoir entrer à travers une ouverture sub-lambda et ensuite être guidée vers un détecteur optique. L'intérêt de cette technique est une faible présence du background car la lumière qui parvient au détecteur est nécessairement liée à la zone de collection, qui est très localisée. Le désavantage est la résolution. En effet, les tailles de ces ouvertures sont rarement en dessous des 100nm pour collecter suffisamment de signal. Ces sondes peuvent être utilisées comme collecteur, ou comme émetteur, en fonction des besoins.

#### Fabrication

La majorité des sondes à ouverture sont des fibres étirées et métallisées [5, 141].

La première étape de fabrication consiste en général à partir d'une fibre en silice puis de l'étirer ou l'attaquer chimiquement de manière à créer une extrémité de diamètre très inférieur à la longueur d'onde, typiquement la centaine de nanomètre. L'attaque

chimique consiste à faire tremper la fibre dans un bain d'acide, en contrôlant le temps, et la concentration de l'acide pour obtenir une pointe fine. La deuxième méthode consiste à étirer la fibre préalablement chauffée. Plus la force sera intense, plus la fibre sera effilée. La deuxième étape est la métallisation pour déposer une couche de 50 à 200nm [141]. Cette métallisation permettra de confiner la lumière dans la fibre, et évitera aussi le couplage ailleurs qu'aux extrémités.

Ces fibres sont fragiles, voilà pourquoi de nouvelles types de fibres en forme de pyramides creuses existent maintenant, beaucoup moins fragiles [140].

### Transmission des sondes

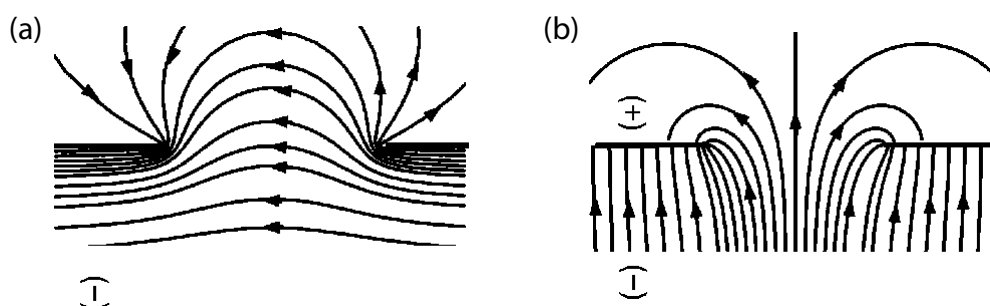
La transmission de ces fibres est limitée par un mauvais matching entre la taille des modes et la taille du guide. On peut montrer que la transmission s'atténue exponentiellement en fonction de la distance [7, 142]. La puissance transmise en fonction du demi-angle d'ouverture de la fibre  $\delta$  est :

$$P_{sortie} \propto P_0 e^{-B \cot \delta} \quad (2.15)$$

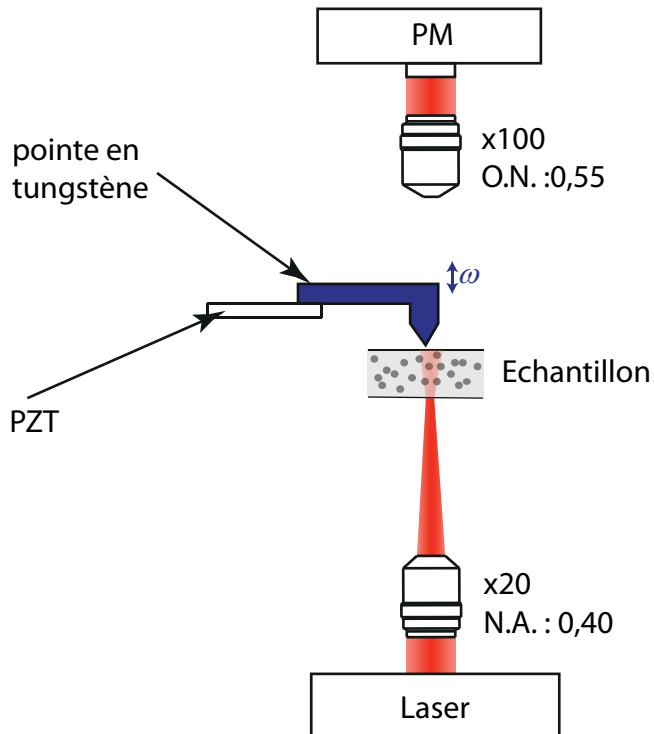
avec  $P_0$  la puissance à l'intérieur de la fibre, juste après l'ouverture,  $B$  un coefficient de l'ordre de l'unité. On voit donc que la puissance va changer de plusieurs ordres de grandeurs en fonction de l'angle d'ouverture de la fibre. La puissance transmise passe de  $10^{-4}$  à  $10^{-12}$  en passant d'un demi-angle d'ouverture  $\delta$  variant de  $30^\circ$  à  $10^\circ$  [140]. L'angle d'ouverture est donc une donnée critique pour les sondes à ouverture. Le diamètre des fibres est aussi bien sûr une donnée importante. Une fibre par exemple de demi-angle au sommet de  $10^\circ$ , éclairé avec une longueur d'onde de 488nm, a une puissance transmise inférieure à  $10^{-6}$  pour un diamètre inférieur à 50nm [140].

### Modélisation d'une sonde à ouverture

Nous avons vu que ces sondes sont le plus souvent métallisées. Une première modélisation va donc consister à étudier la diffraction d'une onde incidente à travers un nanotrou dans un film métallique parfait. Dans les travaux de H. Bethe [143] complétés par C.J. Bouwkamp [144, 145] le nanotrou est modélisé comme le siège de courants et de charges magnétiques, qui peuvent être représentés par un potentiel scalaire solution de :  $[\nabla^2 + k^2]\psi = 0$  qui se réduit à  $\nabla^2\psi = 0$  dans la limite des trous très petits devant la longueur d'onde. Les solutions à cette équation sont de la forme  $\psi(\zeta, \eta, \phi) = P_l^m(\zeta)P_l^m(i\eta)e^{\pm im\phi}$  où  $P_l^m$  représente les fonctions d'ondes de Legendre indexées avec deux entiers  $l, m$ .  $\zeta, \eta, \phi$  sont les coordonnées sphériques oblates. Bethe propose une solution valide dans un régime spécifique  $r \sim \lambda$  (qui correspond à  $r \rightarrow \infty$  pour l'équation de Laplace statique où  $\lambda \rightarrow \infty$ ) [146]. La force de cette hypothèse est pouvoir modéliser ce trou par un dipôle électromagnétique décrit par  $\vec{p}_{eff}$  et  $\vec{m}_{eff}$ . Ces deux grandeurs sont reliés au rayon  $a$  du trou et au champ électrique  $\vec{E}_0$  et magnétique  $\vec{B}_0$  incident par :  $\vec{p}_{eff} = \mp 1/3\pi a^3 \vec{E}_{0,\perp}$  et  $\vec{m}_{eff} = \pm 2/3\pi a^3 \vec{B}_{0,\parallel}$ . Le signe devant les expressions réfèrent au domaine de l'espace champ incident/réfléchi et transmis respectivement. La figure 2.8 permet d'illustrer les lignes de champ magnétique (a) et électriques (b) à proximité d'un tel nano-trou.



**Figure 2.8** – A rigorous representation of the magnetic (a) and electric (b) fields in the vicinity of a circular aperture in a metallic screen. The aperture has subwavelength size and the screen has an infinite conductivity. The fields reduce to uniform far fields  $\vec{E}_0$ ,  $\vec{B}_0$  in the incident part of space (-), and to a dipolar field in the other part (+). tiré de [146]



**Figure 2.9** – Montage initial du microscope de champ proche

### 2.1.3 Le montage

Le SNOM sur lequel j'ai travaillé est un SNOM à pointe diffusante qui opère en mode tapping, ou mode de contact intermittent, c'est-à-dire un mode où la pointe oscille verticalement sur plusieurs dizaines de nanomètres tout en étant dans sa position la plus proche de l'échantillon au contact de celui-ci. La figure 2.9 représente ce montage. Une diode laser à 780nm éclaire l'échantillon à travers un objectif. La lumière est diffusée à travers l'échantillon et la partie transmise est récupérée par un objectif au dessus de l'échantillon puis intégrée par un photo-multiplicateur. En plus de cela, une pointe en tungstène positionnée au-dessus de l'échantillon à quelque dizaines de nanomètres permet de diffuser le champ proche. En terme mécanique, l'objectif et l'échantillon sont solidaires pendant un déplacement de sorte que l'illumination ne varie pas durant le déplacement. Une platine 3 axes permet de déplacer cet ensemble. Les axes x,y sont utilisés pendant le déplacement pour déplacer l'échantillon. Le troisième axe n'est pas utilisé en fonctionnement normal. Je l'ai utilisé uniquement durant des phases de calibration. La pointe en tungstène est solidaire d'une pastille piézoélectrique, qui elle-même est solidaire d'une autre céramique piézoélectrique uniaxe. Ceci permet de contrôler indépendamment l'oscillation verticale de la pointe et son déplacement vertical lors d'un déplacement.

Matériel utilisé :

- laser Oxixus<sup>TM</sup> à 785nm, puissance max 60mW, mode  $TEM_{00}$ ,
- pointe : fabrication basée sur des fils de tungstène de  $125\mu m$  de diamètre puis attaqué chimiquement pour affiner la pointe (voir la thèse de Sébastien Ducourtieux pour plus de précisions [147]),
- support 3 axes de l'échantillon : platine PI<sup>TM</sup>P-517-3CD,
- électronique de démodulation : METEK<sup>TM</sup>7270 DSP Lock-in Amplifier
- module d'asservissement : Nanonis<sup>TM</sup>Real-Time Controller
- photodétecteurs : Photomultiplicateur Hamamatsu<sup>TM</sup> et photomultiplicateur fibré FEMTO<sup>TM</sup>0E-200-SI.

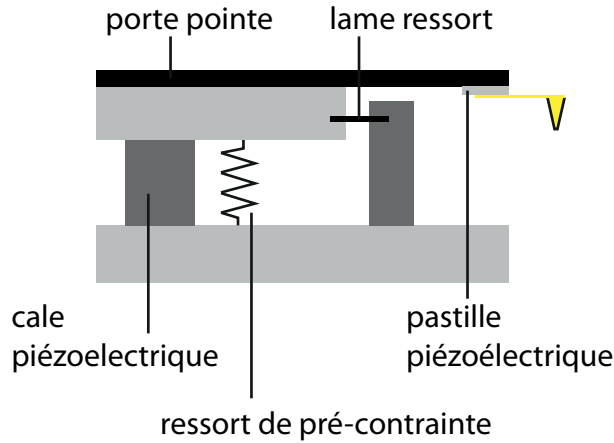
### Oscillation de la pointe

L'oscillation de la pointe se fait à travers une cale piézoélectrique (voir figure 2.10) qui a pour coefficient d'expansion  $4,6 \pm 1,5\mu m$  pour 150 Volts. La relation entre la tension de contrôle  $U$  et le déplacement de pointe  $\Delta z$  est régit par un bras de levier de un, par la relation :

$$\Delta z_{pointe} = 0,03.U\mu m \quad (2.16)$$

où  $U$  est en Volt et  $\Delta z_{pointe}$  en  $\mu m$ . Des déplacements de 0 à 500 nm nécessitent donc des tensions de 0 à 16V. Pour ce faire, la pointe est contrôlée par la sortie d'une alimentation haute tension PI<sup>TM</sup>LVPZT. Cette alimentation connecte une tension d'entrée de contrôle 0-10V et la tension de sortie 0-100V. L'entrée de cette alimentation est reliée à la sortie d'un contrôleur PI<sup>TM</sup>F712 qui est contrôlé par l'interface Labview<sup>TM</sup>.

L'oscillation de la pointe est mesurée par voie optique par un système d'ombroscopie : le faisceau d'une diode laser est imagé sur un détecteur à deux cadrants. La différence d'intensité lumineuse au cours du temps est proportionnelle à l'oscillation de la pointe.



**Figure 2.10** – Schéma du porte pointe. Une cale piézoélectrique provoque un mouvement de rotation autour du point fixe de la lame ressort du porte pointe. Le bras de levier entre le mouvement de la cale piézoélectrique et celui de la pointe est de 1.

J'ai développé un programme qui permet de calibrer ces mesures optiques pour afficher la valeur d'oscillation réelle en nm.

Le principe est le suivant :

Sur la figure 2.11, je représente schématiquement ce qu'il se passe lorsque la pointe est très proche de la surface (suffisamment pour être au début de la zone de contact) et qu'elle est déplacée d'une distance  $\Delta z$  de la surface. Soit  $a_i$  et  $a_f$  le signal optique mesuré dans le cas où la pointe est respectivement dans la situation initiale (altitude  $z_i$ ) et dans la situation finale (altitude  $z_f$ , avec  $z_f < z_i$ ). On a vu que ce signal est proportionnel à l'amplitude d'oscillation. Le coefficient de proportionnalité  $k$  est notre inconnue. Au début l'amplitude de la pointe est  $ka_i$  et à la fin  $ka_f$ . On peut écrire :

$$ka_i = ka_f + z \quad (2.17)$$

$$\iff a_f = a_i - \frac{1}{k}z \quad (2.18)$$

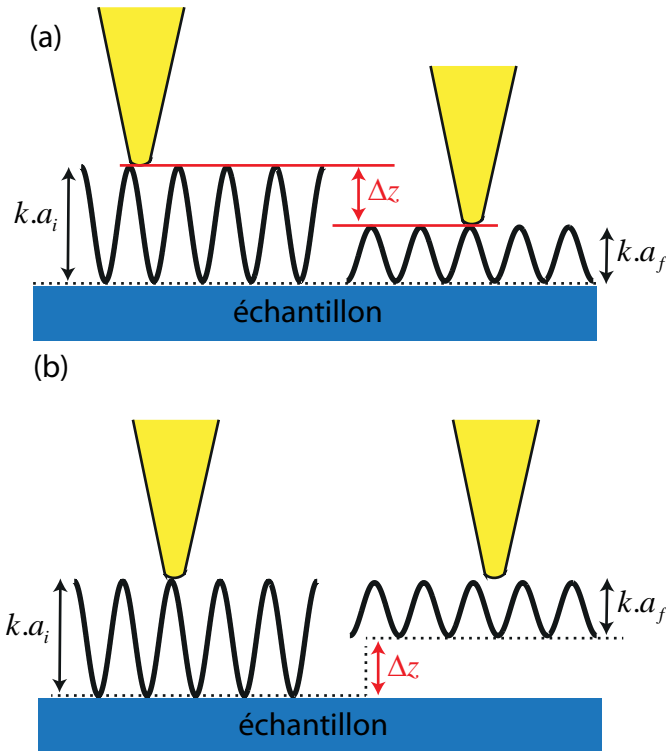
$$(2.19)$$

D'un point de vue pratique, nous ne pouvons pas déplacer la pointe d'une quantité  $\Delta z$  puisque l'objet de ce calcul est justement sa calibration. Par contre, nous pouvons déplacer l'échantillon verticalement, ce qui revient au même. Ce déplacement se fait grâce au "z\_controller" qui est l'axe z de la platine 3 axes PI™ dont les déplacements sont parfaitement connus et calibrés. J'ai écrit ce programme dans un VI Labview™ (fichier que peut exécuter Labview™), qui conduit la procédure suivante :

- Approche de la pointe dans la zone de contact (0,9 x l'amplitude de l'amplitude libre)
- Série de mesure de la valeur optique pour différentes valeurs de  $\Delta z$
- Régression linéaire et affichage du coefficient  $k$

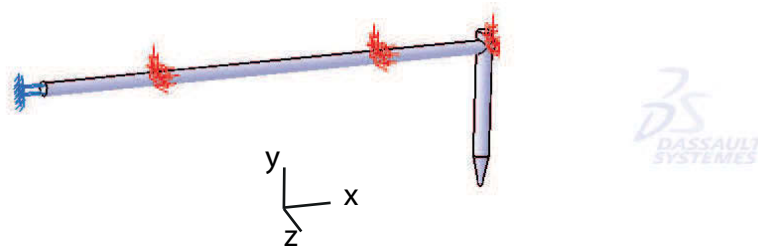
Ce coefficient peut ensuite être insérer dans le GUI (Graphical User Interface / Interface graphique), qui est la partie visible par l'utilisateur du programme lors de son exécution, pour visualiser l'oscillation directement en nanomètre.





**Figure 2.11** – (a) Approche de la pointe au-delà de la zone de contact (b) la pointe est au début de la zone de contact à gauche et l'échantillon se rapproche d'une distance  $\Delta z$ . Ces deux visions sont équivalentes

L'oscillation de la pointe est aussi caractérisée par sa fréquence d'oscillation. On la choisit de telle manière que l'on se trouve à côté de sa résonance principale. Cette résonance va dépendre principalement de la longueur de la pointe libre. La théorie des poutres peut permettre d'évaluer la fréquence de résonance. Pour être plus précis, on peut aussi utiliser CatiaV5, outil de conception mécanique. Voici une pointe de 4mm de long modélisée, avec une partie coudée de 1 mm : A partir de là, il est possible de calculer les modes propres, la



**Figure 2.12** – Modélisation d'une pointe

première fréquence propre est trouvée à 4,1 kHz avec un mode dominé par une translation verticale. C'est donc le mode de résonance verticale que l'on cherche. Mais il y a d'autres modes. Le suivant est à 25,6 kHz et est composé d'une translation verticale ainsi que d'une translation dans l'axe horizontal. On commence à voir l'effet de la partie coudée.

Et cela continue à des fréquences plus élevées. Il est donc possible de prévoir la longueur à l'air libre pour contrôler la fréquence de résonance si besoin.

### Méthode de mesure

La première étape est la caractérisation de la pointe. Chaque pointe est unique, et il faut rechercher son point de résonance. Pour réaliser cela, on mesure l'amplitude d'oscillation en fonction de la fréquence d'oscillation. Le facteur de qualité obtenu usuellement est autour de 300-500. C'est aussi une mesure qui peut nous donner un indice sur la qualité de la pointe, en effet une largeur trop importante de la courbe de résonance ou une forme asymétrique peut nous indiquer un défaut spatial de la pointe. Une fois le point de résonance trouvé, je fixe en général le point de fonctionnement à  $f_{fonc} = f_{res} - 5Hz$  pour travailler dans une zone stable. Ensuite, la première étape est une approche manuelle jusqu'à arriver proche du contact (grâce à une caméra, je vérifie que la pointe et la surface sont quasiment dans le même plan). On peut alors finir l'approche par un module VI que j'ai programmé qui va descendre la pointe jusqu'à arriver à une amplitude d'oscillation de 0,95 fois l'amplitude libre. Cela correspond au moment où la pointe est tout juste en contact avec l'échantillon. Ceci étant fait, je lance le module de calibration de l'oscillation. A partir de là, il faut positionner précisément le laser d'excitation sur la pointe SNOM pour avoir un maximum de signal au niveau du photodétecteur, en particulier le signal de 1<sup>ère</sup> harmonique. Ce signal est particulièrement intéressant car il renferme les informations sur le champ proche alors que le signal brut renseigne principalement sur la lumière qui est passée à travers l'échantillon sur une zone très large (zone d'éclairement de l'échantillon). Une fois cette optimisation réalisée, on peut lancer le déplacement d'une zone qui consiste à déplacer l'ensemble échantillon + objectif d'illumination. Ceci permet de garder la même excitation sur l'échantillon lors du déplacement.

On peut aussi démoduler sur des ordres supérieurs, ce qui discrimine encore plus le signal de champ proche du reste puisque ces harmoniques sont créées spatialement dans la zone de champ proche par le mouvement oscillatoire légèrement non-linéaire de la pointe.

Pour ce faire, j'utilise un détecteur synchrone qui va extraire l'harmonique désirée puis envoyer les données à la centrale d'acquisition Nanonis. En parallèle, le déplacement peut se faire de plusieurs façons : la plus simple est de le faire sans asservissement de l'amplitude d'oscillation de la pointe. On va simplement déplacer l'échantillon dans le plan de l'échantillon. La distance entre l'apex de la pointe et l'échantillon varie alors due à la topographie de la surface. La seconde manière de faire avec mon montage est de faire un asservissement de la distance pointe-échantillon. Le signal asservi est l'amplitude d'oscillation qui est le reflet de cette distance. Pour ce faire, un module électronique Nanonis d'asservissement est incorporé dans le système et pilotable par l'interface Labview<sup>TM</sup>.

Une acquisition typique est réalisée avec une fréquence d'oscillation de la pointe de 3-5 kHz, une vitesse de balayage de 10-40 ms par pixel. Le pas d'échantillonnage varie autour de 1 à 10nm. Dans cette expérience, nous souhaitons voir des détails fins, voilà pourquoi il est important d'avoir un pas de taille nanométrique. Ceci est réalisable grâce à la précision de la platine PI qui permet une résolution de 0,3nm en déplacement dans

le plan de l'échantillon.

## 2.2 Optimisation de l'état de surface

Nous voulons créer des échantillons diffusant, sachant que la diffusion diminue en  $\lambda/r^6$ , nous choisissons des diffuseurs de taille supérieure à  $\lambda/10$ . Ils ne doivent pas être trop grand non plus pour pouvoir engendrer des caractéristiques sub- $\lambda$ . On souhaite donc une taille de diffuseur inférieure à  $\lambda/2$ . Nous allons voir dans cette partie qu'un autre problème doit être envisagé : les artefacts sur l'image SNOM en cas de trop forte rugosité de surface (dizaine de nanomètres). Pour combattre ce problème, il faut optimiser l'état de surface des échantillons. Nous verrons plusieurs techniques pour y arriver.

### 2.2.1 Un besoin pour lutter contre les artefacts topologiques

Les mesures faites en SNOM peuvent être affectées par différentes causes physiques comme le couplage fort que nous avons discuté dans un précédent paragraphe mais aussi la topographie des échantillons [148]. Il a été montré dans cet article qu'une surface avec de fortes variations topographiques peuvent engendrer des artefacts sur le signal SNOM. Les auteurs ont classé les différentes sources de champ électrique en plusieurs catégories et évalué leur impact sur les artefacts. En effet, on peut écrire que dans le cas d'un contrôle de la distance pointe-échantillon, le signal optique  $S(x,y)$  est :

$$S(x, y) = \overline{S}(\overline{z}) + \delta S(x, y, \overline{z}) + \left. \frac{\partial S}{\partial z} \right|_{\overline{z}} \delta z \quad (2.20)$$

où  $(x,y,z)$  sont les coordonnées de la pointe. Le scan est bon si le terme de déplacement horizontal n'a pas une trop grosse influence sur la valeur du signal optique :

$$\delta S(x, y, \overline{z}) \gg \left. \frac{\partial S}{\partial z} \right|_{\overline{z}} \delta z \quad (2.21)$$

L'évaluation du terme  $\Gamma_a = \frac{1}{S(x,y,\overline{z})} \frac{\partial S}{\partial z}$  permet de quantifier l'impact des artefacts éventuels en faisant apparaître la variation relative du signal champ proche 2.21. Ce déplacement verticale est inhérent à la technique de contact puisque la pointe oscille verticalement et subit des déplacements verticaux pour rester à distance constante de la surface. Les auteurs classent ensuite les artefacts basés sur l'évaluation du terme  $\Gamma_a$  suivant différentes catégories [148] dont une qui a une place importante dans nos mesures : l'influence de la topographie. Si la topographie est trop corrélée avec la structure SNOM, cela n'est en général pas un très bon signe. Ils estiment dans leur article une valeur de  $\Gamma_a$  de l'ordre de  $1\%/nm$ . Sur un déplacement de  $30nm$ , on peut donc arriver à une erreur relative de l'ordre de  $30\%$ . Donc, de manière générale, dans le cas d'un mode "à distance constante", on privilégiera des échantillons dont la rugosité est la plus faible possible (de l'ordre de quelques nanomètres).

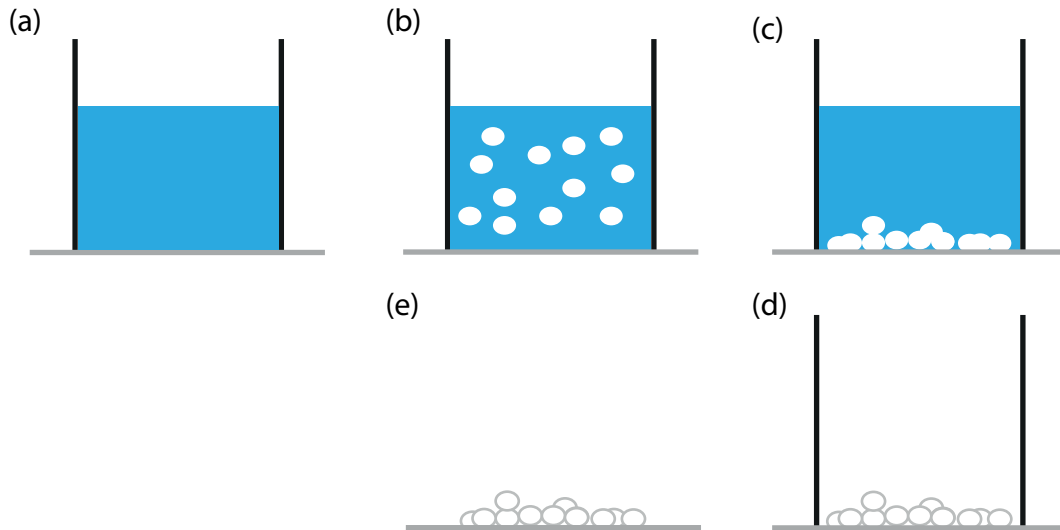


Figure 2.13

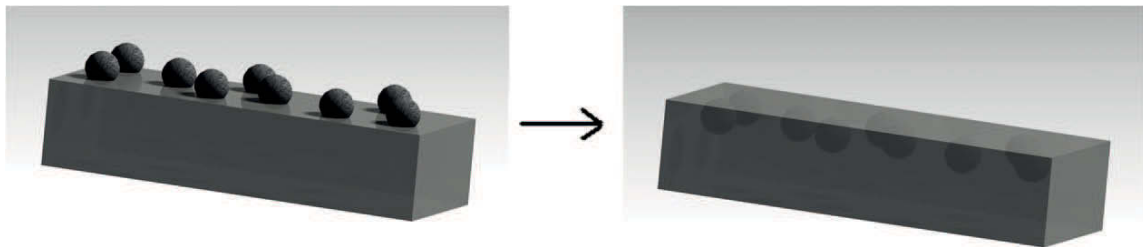


Figure 2.14

## 2.2.2 Techniques de fabrication

### Technique de départ

La technique de fabrication des milieux désordonnés diélectriques la plus classique et la plus simple est la technique par sédimentation figure 2.13. La première étape consiste à créer un conteneur (type petit cylindre) que l'on va mettre en contact hermétique avec une lamelle de verre. Dans ce conteneur, on dépose le solvant (de l'eau pour le moment) (figure 2.13(a)). On ajoute ensuite figure 2.13(b) une quantité de poudre de ZnO (pour des raisons pratique, le mélange est fait à côté dans une éprouvette avec 0,5g de poudre de ZnO dans 10mL d'eau puis 200-400  $\mu L$  sont versés dans le conteneur). La sédimentation est assez rapide figure 2.13(c) puis l'évaporation du solvant est réalisé à température ambiante ou dans un four éventuellement pour aller plus vite. On arrive alors à l'étape 2.13(d). La dernière étape consiste alors à décoller le conteneur de la lamelle de verre. Nous avons alors l'échantillon de ZnO déposé sur une lamelle de verre. Comme nous venons de le voir dans le paragraphe précédent, nous devons lutter contre les artefacts topologiques. Nous devons donc avoir une stratégie pour réduire la rugosité, qui en surface d'un échantillon de particules de ZnO est d'environ 300nm. Une méthode possible est d'inclure ces particules dans une matrice qui arriverait jusqu'au niveau supérieur des particules (figure 2.14).

### Amélioration par l'ajout d'une matrice

Pour aller plus loin dans l'obtention d'échantillons de faible rugosité, et contenant des diffuseurs, j'ai testé avec l'aide de Cécile Barge, stagiaire 3<sup>e</sup> année de l'ESPCI, différentes matrices possibles pour contenir les diffuseurs :

#### Matrice :

##### 1. Vernis acrylique :

Il est idéal comme matrice : il n'est pas très cher, facile d'utilisation et ne nécessite pas de préparation au préalable. Sa densité est de  $0,67 \text{ g/cm}^3$ . Il sèche au bout de quelques heures. Par ailleurs, il se démoule facilement, et a une faible viscosité qui permet au ZnO de se déposer uniformément au fond. Son indice de réfraction est d'environ 1,5.

##### 2. Résine Epoxy :

Elle est conçue pour être une matrice, c'est un polyépoxyde de densité environ  $1,1 \text{ g/cm}^3$ . Le temps de polymérisation est de 24h. On fabrique la résine epoxy en mélangeant la résine avec le durcisseur. Le temps avant début de polymérisation de ce mélange est de 30 min et polymérise en surface au bout de 12 h. Une fois sèche, la résine se démoule facilement et a une viscosité moyenne. Cependant elle peut être plutôt chère, et comporte de nombreuses précautions d'emploi, car très allergène. L'ajout d'éthanol permet de la diluer si besoin. Son indice de réfraction est de 1,6 environ.

##### 3. PMMA (Polyméthacrylate de méthyle) :

Il est plus communément appelé Plexiglas. Sa densité est de  $1,2 \text{ g/cm}^3$ , sa température de transition vitreuse est de  $120^\circ\text{C}$ . Sa température de fusion se situe autour de  $140^\circ\text{C}$ . On peut le dissoudre dans de l'acétone pour la préparation de films. Mais il faut faire attention à bien utiliser des récipients en verre afin d'éviter des contaminations ou la perforation de matériel. Son indice de réfraction est de 1,49.

Les diffuseurs, quand à eux, sont des particules de ZnO. La taille indiquée par le fabricant est inférieure à  $5 \mu\text{m}$ , en réalité la taille moyenne mesurée par microscopie à balayage électronique est de 300nm. On peut les disperser dans de l'éthanol, pour une meilleure homogénéisation. La densité est de  $5,6 \text{ g/cm}^3$ . L'indice de réfraction est de 2,0041.

Produit utilisé : Zinc oxide chez ReagentPlus®, powder,  $<5 \mu\text{m}$  particle size, 99.9%

### Différentes méthodes de fabrication

#### • ZnO-vernis :

**Première méthode :** Mélange de vernis et de ZnO seul, on obtient une couche non homogène, avec des amas de poudre de ZnO.

**Deuxième méthode :** Dépose de vernis puis on ajoute le mélange de ZnO et d'éthanol, on obtient une couche homogène. Après séchage apparition de fissures, et craquelures, la couche n'est homogène que par parties.

**Troisième méthode :** Mélange d'abord de ZnO et de l'éthanol, puis on ajoute le

vernis et on mélange à nouveau, enfin on dépose dans le moule. On obtient une couche homogène mais longue à sécher, jusqu'à quelques jours. Des craquelures peuvent apparaître s'il n'y a pas assez de vernis.

La troisième méthode est la meilleure. Il faut veiller à déposer une couche importante de ce mélange car après séchage, le volume va fortement diminuer, il n'en restera plus qu'entre le tiers et la moitié suivant la quantité de solvant du mélange de départ. La quantité déposée doit former une couche parfaitement blanche.

Une autre possibilité est de faire du spin-coating (dépôt par centrifugation). On obtient un étalement relativement homogène, en mélangeant au préalable le vernis, le ZnO, et l'éthanol. Mais le démoulage peut s'avérer difficile à cause de la faible épaisseur.

Remarques : Pour une quantité donnée de ZnO, il faut mettre un peu d'éthanol de façon à rendre le mélange un peu liquide, mettre 1/3 de mélange éthanol-ZnO et rajouter 2/3 de vernis. Dans le cas du vernis, le mélanger seul avec du ZnO est difficile, le mélangeur vibreur ne suffit pas, il faut mélanger avec une spatule en plus. Le résultat n'est pas parfaitement homogène (amas de ZnO) mais suffisamment correct localement.

- PMMA/ZnO en solution :

On commence par un mélange ZnO+éthanol, et un autre PMMA+acétone. On mélange les deux solutions précédentes et on obtient une couche homogène qui sèche vite. Cependant, pour ne pas observer l'effritement de l'échantillon après séchage, on réalise une solution PMMA/acétone, avec 10% en masse de PMMA. On mélange ensuite 1/3 de ZnO/éthanol et 2/3 de PMMA/acétone. Le démoulage se fait aussi bien sur Kapton ou que sur une lame de verre. Une autre technique avec du PMMA dissous dans de l'acétone, est d'ajouter à ce mélange seulement du ZnO, sans éthanol, cela évite un solvant. Par contre, le mélange n'est pas très homogène. Remarques : Il faut veiller à déposer une couche importante de ce mélange car après séchage, le volume va fortement diminuer, il n'en restera plus qu'entre le tiers et la moitié.

- PMMA/ZnO fondu :

On fait fondre du PMMA, sur un film de Kapton (qui est un polymère très stable jusqu'à 400°C), avec une barquette en aluminium par dessus pour garder la chaleur. Les vapeurs de PMMA sont très toxiques et nécessite l'utilisation d'une hotte. On ajoute la poudre de ZnO, on étale, on démoule et on retourne l'échantillon en ajoutant à nouveau du ZnO, on étale bien, puis on démoule. Cette stratégie permet de mettre des particules de ZnO dans tout le volume de PMMA. Avantage principale de cette technique : un démoulage et un durcissement instantané. Le principal inconvénient de cette technique est l'étalement et l'homogénéité de l'échantillon. On doit aussi veiller à parfaitement contrôler la température, lorsque le PMMA est seul (choisir une température autour de 250°C). Cependant à partir du moment où on ajoute le ZnO, on augmente la température pour rendre l'étalement plus facile (environ 300°C). C'est une condition pour que la surface en contact avec le Kapton soit parfaitement lisse.

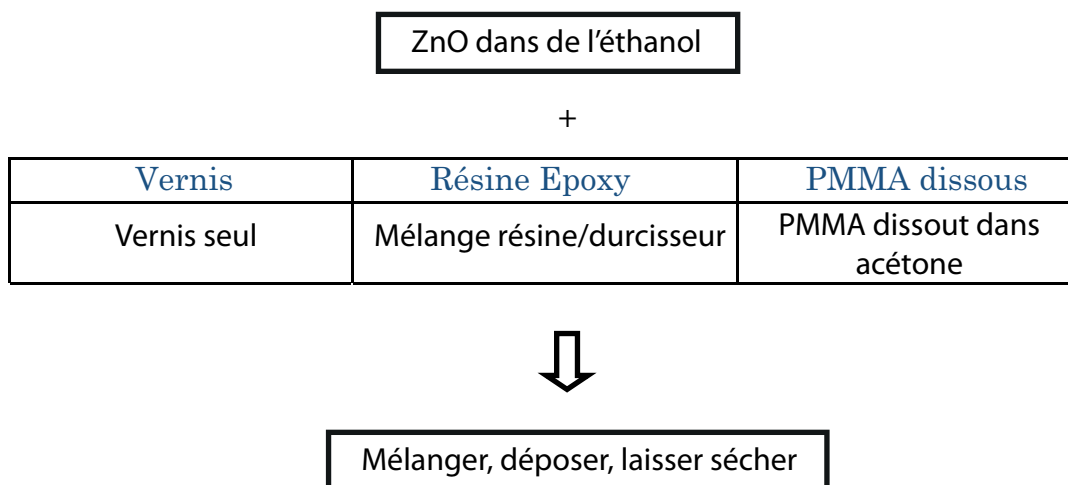
- Epoxy/ZnO :

On introduit dans un tube à essai avec bouchon un volume de durcisseur et deux

volumes de résine et on mélange jusqu'à l'obtention d'un mélange parfaitement transparent. Puis on ajoute le ZnO, on mélange à nouveau, puis on dépose sur une lame de verre ou de pétri. Cette opération doit se faire en 30 minutes, car au-delà le mélange commence à polymériser. Cette méthode présente de nombreux inconvénients : la résine est difficile à doser car elle est très visqueuse, il est difficile de mélanger sans faire de bulles, son temps de séchage ou polymérisation est long (environ 24h à 48h). Cependant le démoulage est très facile. De plus, l'échantillon est très rigide, n'est pas cassant comme avec le vernis. Il n'y a pas besoin de moule, il suffit de le déposer sur une surface de plastique (démoulage plus simple que sur du verre) et attendre. Le mélange va s'étaler de lui-même, il n'y aura pas de perte de volume pendant le durcissement. Afin de rendre le mélange moins visqueux, on réalise le mélange résine-durcisseur auquel on rajoute un mélange ZnO-éthanol qui a été préalablement mélangé aux ultrasons. L'avantage principal est la possibilité d'obtenir des épaisseurs plus fines. Le spin-coating est aussi possible avec cette technique.

### 2.2.3 Bilan et choix privilégié

Les méthodes qui fonctionnent sont les mélanges Vernis-ZnO+éthanol étalés avec un moule ou par spin coating, le mélange PMMA dissout-ZnO et le mélange Epoxy-ZnO+éthanol (voir figure 2.15 pour un récapitulatif).



**Figure 2.15** – Récapitulatif des différentes méthodes pour la fabrication d'échantillons 3D diélectriques désordonnés

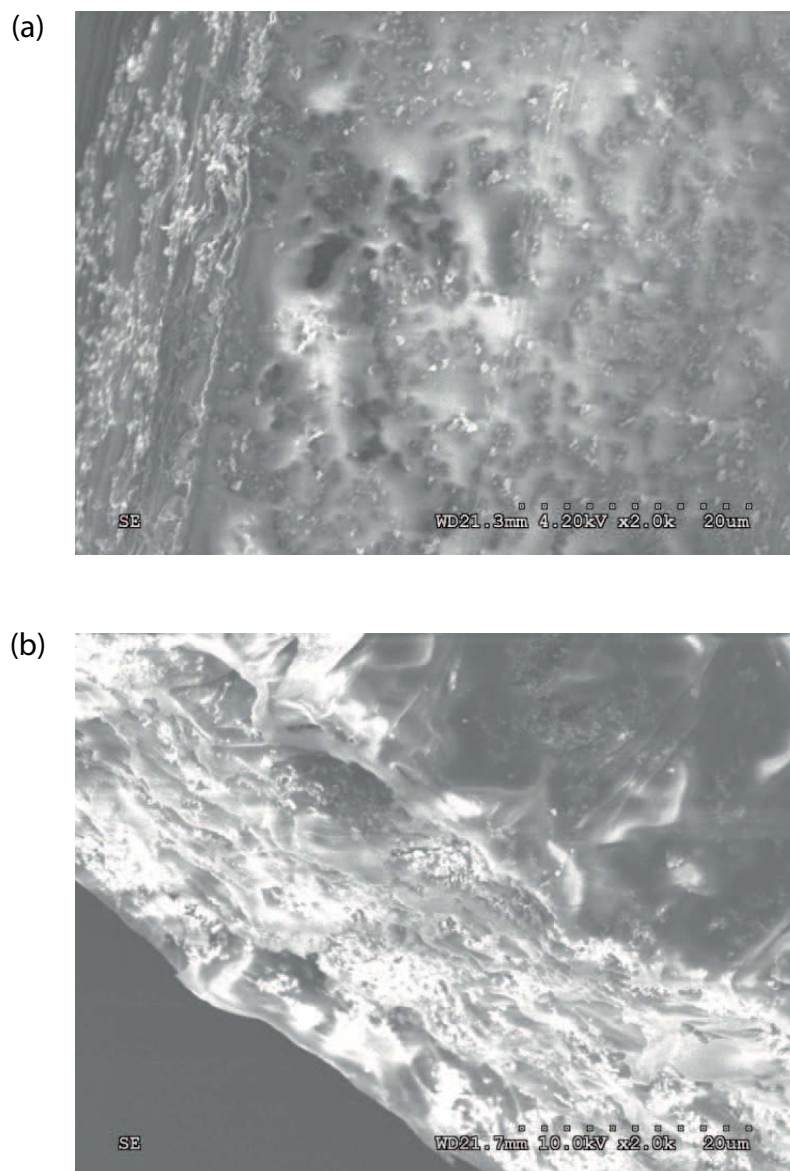
Celle qui fonctionne le mieux est la combinaison Epoxy-ZnO+éthanol sur une boîte de pétri. On peut obtenir des couches vraiment très fines, de grandes surfaces, et parfaitement lisses. Le spin coating permet un étalement très fin, mais le démoulage est très délicat, quelque soit le mélange utilisé.

#### Qualité du mélange matrice/diffuseur

Dans tous les cas, les différents échantillons créés sont de très bons diffuseurs non absorbant. Pour aller plus loin dans l'observation, nous pouvons voir grâce à des images au microscope électronique de l'ESPCI (figure 2.16) que l'on observe des particules à la surface lisse des deux échantillons et que dans le cas du vernis, les particules paraissent




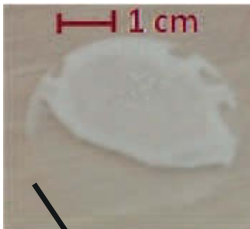
peupler de manière plus dense l'échantillon.



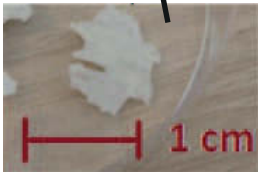

**Figure 2.16** – Image au microscope électronique à la balayage du mélange (a) vernis/ZnO (b) époxy/ZnO. Les échantillons sont visualisés par leur tranche. Les particules de ZnO sont visibles sous formes de petits points blancs. Ces images nous permettent donc d'avoir une information sur la distribution spatiale du ZnO dans la matrice. On constate qu'il est bien réparti à l'intérieur des deux échantillons mais qu'il n'est pas très présent sur la surface du mélange epoxy/ZnO. On constate aussi la présence de tâches blanches sur la surface de (a), ce sont des artefacts dus aux défauts de mesure liés aux effets de charges.



## Récapitulatif

Support\Produit	Vernis		PMMA fondu		PMMA dissout		Epoxy	
Lame de verre	Démoulage	=			Démoulage	+	Démoulage	=
	Homogénéité	+			Homogénéité	=	Homogénéité	+
	Epaisseur	+			Epaisseur	=	Epaisseur	+
Spin-coating	Démoulage	-					Démoulage	-
	Homogénéité	=					Homogénéité	=
	Epaisseur	+					Epaisseur	+
Lame de verre	Démoulage	-	Démoulage	+	Démoulage	+	Démoulage	-
	Homogénéité	=	Homogénéité	=	Homogénéité	=	Homogénéité	=
	Epaisseur	=	Epaisseur	-	Epaisseur	=	Epaisseur	+
Lame de verre	Démoulage	-					Démoulage	+
	Homogénéité	=					Homogénéité	+
	Epaisseur	=					Epaisseur	+

intéressant

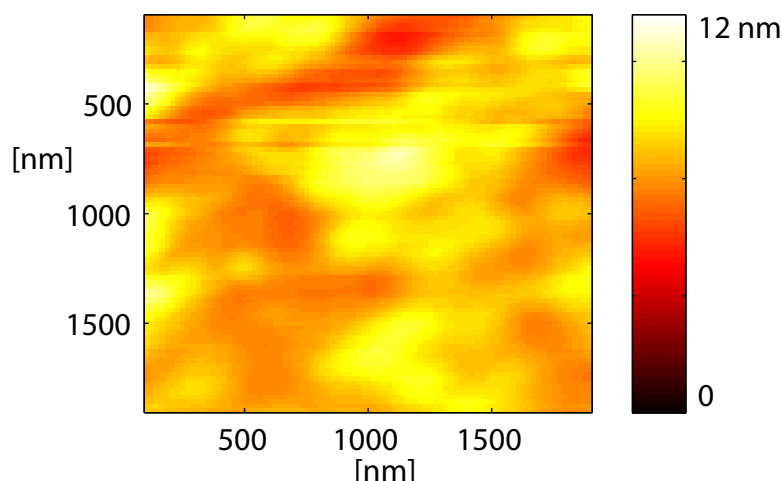
très intéressant

Figure 2.17 – Tableau récapitulatif

## 2.3 Mesure sur ZnO

## 2.3.1 Mesures

Pour commencer, il faut vérifier la présence d'une très faible rugosité à la surface de nos échantillons. Voici une image de la topographie réalisée avec le montage SNOM sur un échantillon de ZnO dans l'époxy (figure 2.18). On constate que la surface est d'une rugosité très faible ce qui correspond à ce que nous pouvions prévoir au regard des images au microscope électronique (MEB) que nous avons faites précédemment. Malgré tout, la mesure au MEB ne nous permet pas de la quantifier d'autant plus que les effets de charges polluent un peu les images de la surface. De plus, tester l'AFM sur ces surfaces est une première étape logique avant de passer au SNOM. Nous voyons donc sur l'image de la figure 2.18 que l'amplitude de variation est de l'ordre de 10nm ce qui paraît très faible mais qui, à l'échelle du champ proche, est une grandeur non négligeable. Néanmoins, un



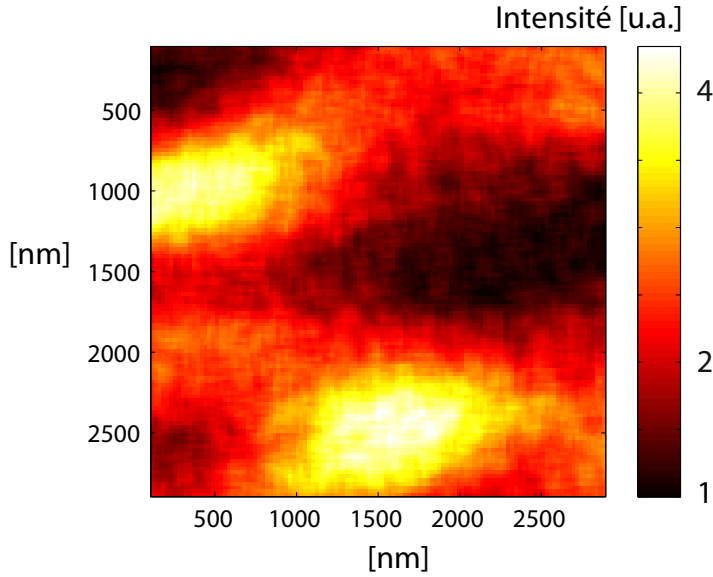
**Figure 2.18** – Image AFM réalisé avec le montage SNOM d'un échantillon multi-diffusant (ZnO dans époxy)

progrès conséquent a été apporté comparé aux échantillons de ZnO brut où la rugosité est plutôt de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Cette motivation de faire des échantillons moins rugueux et plus fin est une motivation qui est apparu après avoir tenté de faire des mesures SNOM sur des milieux directement préparés avec les techniques standard de sédimentation qui s'était avéré infructueuse. Néanmoins, même avec une faible épaisseur et une faible rugosité, ces mesures se sont avérées extrêmement difficiles dues à la très faible transmission de ces milieux fortement diffusant. Nous avons pourtant essayé de réduire un maximum leur épaisseur à la dizaine de micron environ, ce qui correspond pour un milieu ZnO avec une longueur de transport de  $1\mu m$ , à une transmission balistique d'environ  $5.10^{-5}$ . Voici l'exemple sur la figure 2.19 d'une image SNOM d'une zone de  $2 \times 2\mu m$  de  $128 \times 128$  pixels. Elle représente le signal de première harmonique, associé au champ proche, réalisé par une mesure à distance constante c'est-à-dire sans boucle de rétroaction sur la position verticale de la pointe. Cette image nous montre des structures optiques d'une taille d'environ  $500nm$  ce qui est de l'ordre de la longueur d'onde, mais bien plus gros que ce que pourrait prévoir des articles théoriques comme celui de R. Carminati [12]. Ce qui suggère que la structure diffusante est peut-être trop enfouie dans le vernis (Nous avons vu que les particules de ZnO dans le vernis ne sont pas très concentrées à la surface mais sont plutôt dans le vernis). La structure optique créée à l'intérieur se propagerait jusqu'à la surface, subissant un filtrage spatiale inhérent à la propagation en milieu homogène (le vernis ici) et faisant disparaître les éventuelles structures sub-longueur d'onde.

### 2.3.2 Discussion

Nous avons donc un problème double : d'un côté, nous souhaitons une surface dont la rugosité est très faible pour éviter des artéfacts de mesure sur l'image SNOM, et d'un autre côté en enfouissant les rugosités, l'image SNOM est une image faite au niveau d'un plan où la concentration de particules diffusantes n'est pas suffisante.



**Figure 2.19** – Image SNOM de l'échantillon ZnO+Vernis

Il a été montré [2] que dans un milieu désordonné, composé de particules diffusantes, les effets de champs proches sont présents et permettent de comprendre la distribution de LDOS (Local density of states) mesurée. Néanmoins, une imagerie du champ faite trop loin des diffuseurs nous empêche d'en mesurer les effets.

Je vais maintenant présenter un montage pour faire du contrôle de front d'onde avec une boucle de rétro-action sur le signal de champ proche.

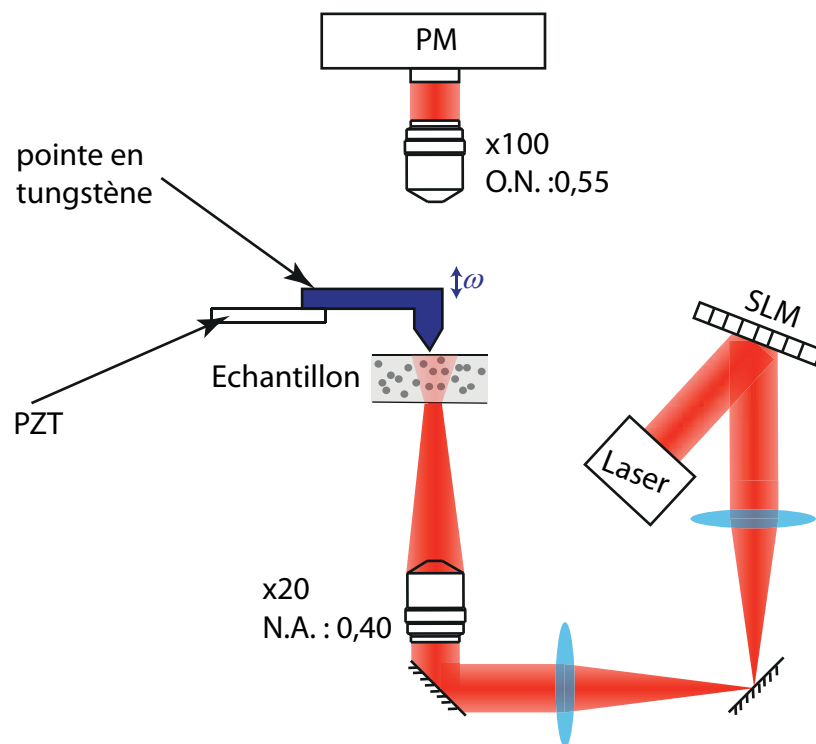
## 2.4 Tentative de focalisation

Nous avons vu dans le chapitre 1 1.3.2 que le front d'onde peut être contrôlé grâce à un SLM qui a la fonction de déphaser de façon déterministe l'onde lumineuse incidente. L'idée va être d'appliquer cette technique sur une expérience de champ proche sur les milieux 3D désordonnés.

### 2.4.1 Montage

Par rapport au montage précédent, nous allons modifier la partie d'illumination. Au lieu d'un laser collimaté sur l'objectif précédant l'échantillon, nous allons imager la surface du SLM (Spatial Light Modulator) sur le plan focal arrière de l'objectif précédant l'échantillon figure 2.20. Le SLM est un modulateur "phase only" de la marque Boulder Non Linear<sup>TM</sup>. Les dimensions de sa matrice active sont de 256x256 pixels, chaque pixel a une taille de  $24 \times 24 \mu m$ . Il est capable de fournir un déphasage de  $2\pi$  entre 630 et 800nm. Une particularité intéressante est d'être contrôlé par le biais d'un port PCI-e. Cela engendre un contrôle aisé, contrairement à une grande majorité de SLM qui se contrôle comme périphérique écran.

La ligne 4-f qui permet d'imager le SLM sur le plan focal arrière de l'objectif d'illumination précédant l'échantillon est composée de deux lentilles de distance focale de 40cm. Elle



**Figure 2.20** – Montage de contrôle de front d'onde couplé avec le montage SNOM. La source laser @780nm éclaire un SLM. Son plan actif est imagé sur la pupille arrière de l'objectif d'excitation. Le faisceau est ensuite focalisé sur l'échantillon. Au dessus de l'échantillon, un montage SNOM à pointe diffusante permet de récupérer le signal optique sur un photo-multiplicateur.

permet d'imager en intensité et en phase la surface du SLM dans le plan focal arrière de l'objectif. Le grandissement est de un, ce qui permet au SLM dont la taille est de 6,14mm de couvrir la pupille de l'objectif qui a un diamètre de 7mm. On peut donc contrôler la phase des différents points du plan focal arrière de l'objectif. Or, un point (x,y) dans le plan focal arrière de l'objectif correspond à un vecteur  $\vec{k}$  à la sortie de l'objectif, qui va ensuite se propager jusqu'au plan incident de l'échantillon. Une modulation dans le plan focal arrière de l'objectif permet donc de moduler en phase les vecteurs  $\vec{k}_{inc}$  incidents. C'est ce qui est habituellement fait dans les expériences de focalisation à travers des milieux 3D désordonnés [80,82].

### 2.4.2 Stratégies pour optimiser un signal

Lors de l'optimisation du signal, quelque soit la méthode, il faut tout d'abord choisir le signal à optimiser. Dans un premier temps, j'ai choisi d'optimiser le signal de première harmonique, qui est le signal de champ proche optique classique. J'ai donc créé un système de communication entre Labview<sup>TM</sup> qui contrôle les signaux venant du montage de champ proche et Matlab qui permet de contrôler le SLM. Ces deux systèmes ne sont pas installés sur les mêmes ordinateurs, j'ai donc opté pour une solution simple : le partage d'un fichier. Le programme Labview<sup>TM</sup> écrit à une fréquence de 1kHz la valeur de première harmonique dans le fichier d'échange. D'un autre côté, Matlab vient ouvrir ce fichier pour récupérer la valeur. Techniquement, j'ai développé une série de vérification de ce fichier pour garantir que l'écriture avait été effectuée car une écriture à 1kHz ne peut pas être garanti par Labview<sup>TM</sup>.

L'organigramme d'optimisation est le suivant :

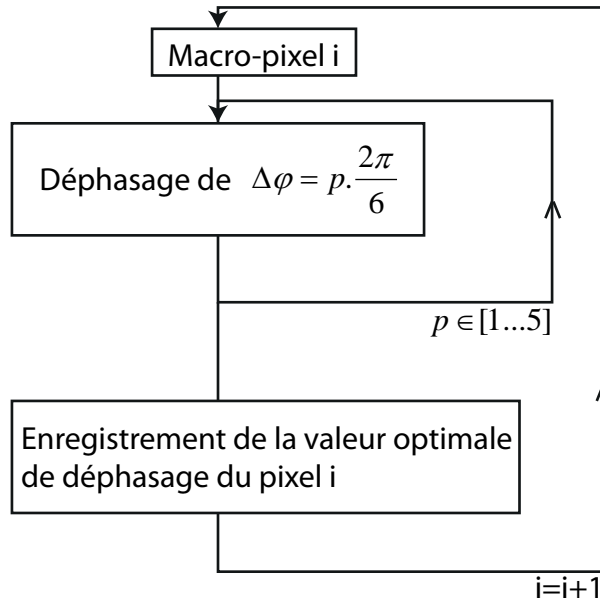


Figure 2.21

Pendant l'optimisation, la pointe oscille verticalement mais ne se déplace pas sur l'échantillon. L'optimisation est faite à une position donnée. L'optimisation fonctionne mais pendant un déplacement, je me suis aperçu que l'optimisation avec eu lieu partout, que c'était

une optimisation globale et non locale. Cela peut être lié à plusieurs facteurs :

- l'optimisation optimise le couplage avec la pointe plutôt que l'intensité,
- les structures optiques sont grandes et l'optimisation optimise donc une zone plus grande que la zone de mesure, qui est de  $1 \times 1 \mu m$ ,
- le signal optimisé ne contient pas que le champ proche, ainsi, le signal optimisé est la transmission totale, plus qu'une optimisation locale.

Pour essayer d'améliorer cette optimisation, on peut donc chercher à optimiser un signal qui représente de façon plus précise le champ proche optique, c'est le cas du signal de deuxième harmonique. Malheureusement, je n'ai jamais réussi à le mesurer à travers les milieux 3D diélectriques (nous verrons dans le dernier chapitre que pour les milieux 2D métallique, cela ne pose pas de problème) par manque de signal. Une autre méthode qui n'a pas été réalisée pourrait être d'utiliser un SNOM à ouverture qui n'est pas (où très peu) sensible à la lumière parasite transmise.

J'ai donc essayé une autre méthode, l'optimisation différentielle. Cette optimisation part de l'hypothèse que l'on connaît la taille de la structure optique à optimiser. Elle consiste à balayer suivant une direction un segment de taille contrôlée (de la taille de la structure à optimiser, typiquement quelque dizaines de nanomètres). A chaque aller, nous calculons le signal

$$S = S_{centre}^{\Omega} / S_{bords}^{\Omega} \quad (2.22)$$

où  $S_{centre}^{\Omega}$  est le signal de première harmonique mesuré au centre du segment balayé et  $S_{bords}^{\Omega}$  est le signal de première harmonique mesurée aux extrémités. Optimiser ce ratio force le système à optimiser, si de telles structures existent, une région optique de la taille du segment environ. La vitesse typique de balayage est de 30ms par pixels, et donc pour un segment de 10 pixels, cela fait environ 300ms. La rétroaction de l'optimisation se fait à une fréquence de 3Hz environ, ce qui est clairement un facteur limitant dans cette expérience. Cette fréquence implique en effet d'avoir une très grande stabilité sur le montage SNOM pour être sûr de travailler sur le même segment pendant plusieurs dizaines de minutes à l'échelle du nanomètre. Ce qui n'était pas le cas avec mon montage SNOM au moment de cette expérience.

Nous verrons lors du dernier chapitre une évolution que j'ai apportée au montage qui améliore la stabilité du système et qui pourrait permettre en terme de perspective d'envisager de mener à bien l'optimisation différentielle.



## CHAPITRE 3

---

### Étude de la longueur d'interaction sur un film désordonné métal-diélectrique

---

#### Table des matières

3.1	La technique d'imagerie plasmonique par microscopie . . . . .	<b>71</b>
3.1.1	Point de départ : la microscopie de fuite . . . . .	71
3.1.2	Avantages et limites . . . . .	74
3.2	Fabrication et caractérisation des échantillons . . . . .	<b>74</b>
3.2.1	Fabrication . . . . .	75
3.2.2	Caractérisation . . . . .	76
	Mesure des échantillons d'or et d'argent avec un AFM . . . . .	76
	Mesure MEB . . . . .	77
3.3	Montage . . . . .	<b>79</b>
3.4	Étude des modes propagatifs . . . . .	<b>81</b>
3.4.1	Longueur d'interaction . . . . .	81
3.4.2	Nombre de modes disponibles . . . . .	86
3.4.3	Comparaison avec les expériences de champ proche . . . . .	89

---





Nous allons dans ce chapitre étudier un milieu désordonné 2D métal-diélectrique. Ces échantillons ont déjà été introduits dans le premier chapitre et nous savons qu'en champ proche, ces milieux sont le siège de structures optiques très intéressantes de par leur taille sub-longueur d'onde. Afin de contrôler ces structures optiques, il faut disposer de modes étendus, c'est pourquoi nous allons dans ce chapitre faire une étude de l'extension spatiale des modes sous-jacent à ces structures, et préciser pourquoi il est important de la connaître. Pour faire cette étude nous prenons le parti de faire une mesure en champ lointain, ce qui n'a pas été fait sur ces films. Pour obtenir une information sur les modes plasmoniques, nous avons opté pour une mesure similaire à celle de la microscopie de fuite.

## 3.1 La technique d'imagerie plasmonique par microscopie

### 3.1.1 Point de départ : la microscopie de fuite

L'imagerie par la technique de microscopie de fuite a été largement utilisée ces dernières années pour imager des SPPs tout en conservant la simplicité d'une mesure de champ lointain [31, 149–153]. Cette technique est apparue au départ pour observer les SPPs sur des systèmes simples (échantillons plans métalliques). Voici le principe de cette technique : Prenons un système constitué d'un échantillon 2D métallique. Celui-ci peut être modélisé [31, 154] comme nous l'avons vu au chapitre 1 sur la figure 1.8 par une couche métallique encadrée par deux diélectriques, air au-dessus et verre en-dessous. On peut trouver l'équation que vérifient les vecteurs d'ondes dans les différents milieux en appliquant les conditions aux limites imposées par les équations de Maxwell. H. Raether [30] a remarqué que résoudre cette équation revient à chercher les zéros du numérateur du coefficient de réflexion de Fresnel pour une onde TM venant du diélectrique, soit :

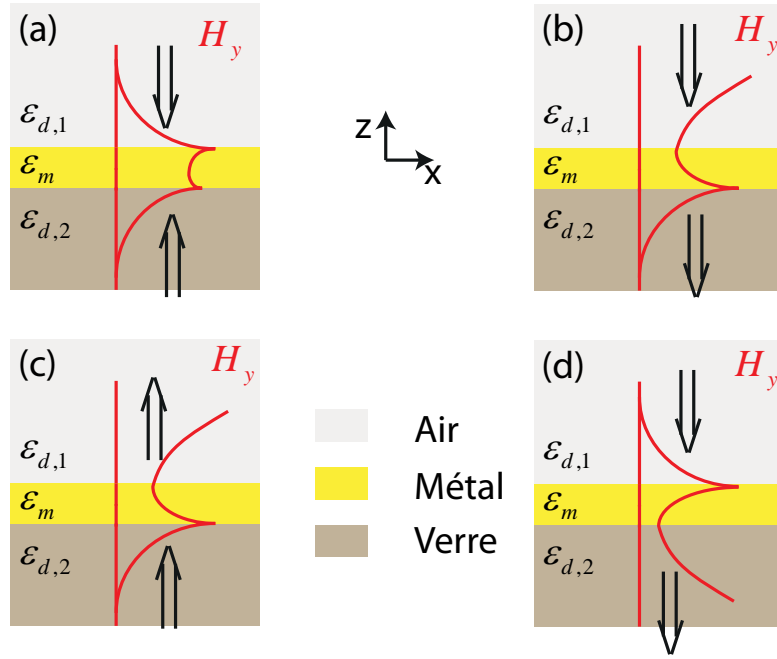
$$R = \frac{R_{0,1} + R_{1,2}e^{2ik_1D}}{1 + R_{0,1}R_{1,2}e^{2ik_1D}} \quad (3.1)$$

où  $R_{0,1}$  est le coefficient de réflexion de Fresnel entre le milieu 0 (verre) et 1 (or),  $R_{1,2}$  est le coefficient de réflexion de Fresnel entre le milieu 1 (or) et 2 (air),  $k_j$  est tel que  $k_j = \pm \sqrt{(\frac{\omega}{c})^2 \varepsilon_j - k_x^2}$  et  $D$  est l'épaisseur de la couche d'or.

Le numérateur vaut :

$$R_{0,1} + R_{1,2}e^{2ik_1D} = \left(\frac{k_0}{\varepsilon_0} + \frac{k_0}{\varepsilon_0}\right)\left(\frac{k_2}{\varepsilon_2} - \frac{k_1}{\varepsilon_1}\right)e^{ik_1D} + \left(\frac{k_1}{\varepsilon_1} - \frac{k_0}{\varepsilon_0}\right)\left(\frac{k_2}{\varepsilon_2} + \frac{k_1}{\varepsilon_1}\right)e^{-ik_1D} = 0 \quad (3.2)$$

Il faut que l'atténuation du plasmon soit exponentielle dans la direction  $x$ , cela impose une relation entre les parties réelles et imaginaires de la projection selon  $x$  des vecteurs d'ondes :  $k'_x k''_x \geq 0$  [31]. Pour chaque  $k_j$ , il y a deux signes possibles, qui engendrent une combinaison de  $2^3 = 8$  possibilités pour écrire cette équation. En prenant en compte le fait que la transformation  $k_1 \rightarrow -k_1$  ne change pas l'équation, cela ne fait plus que 4 possibilités. Ces possibilités peuvent être regroupées sous formes d'un schéma figure 3.1

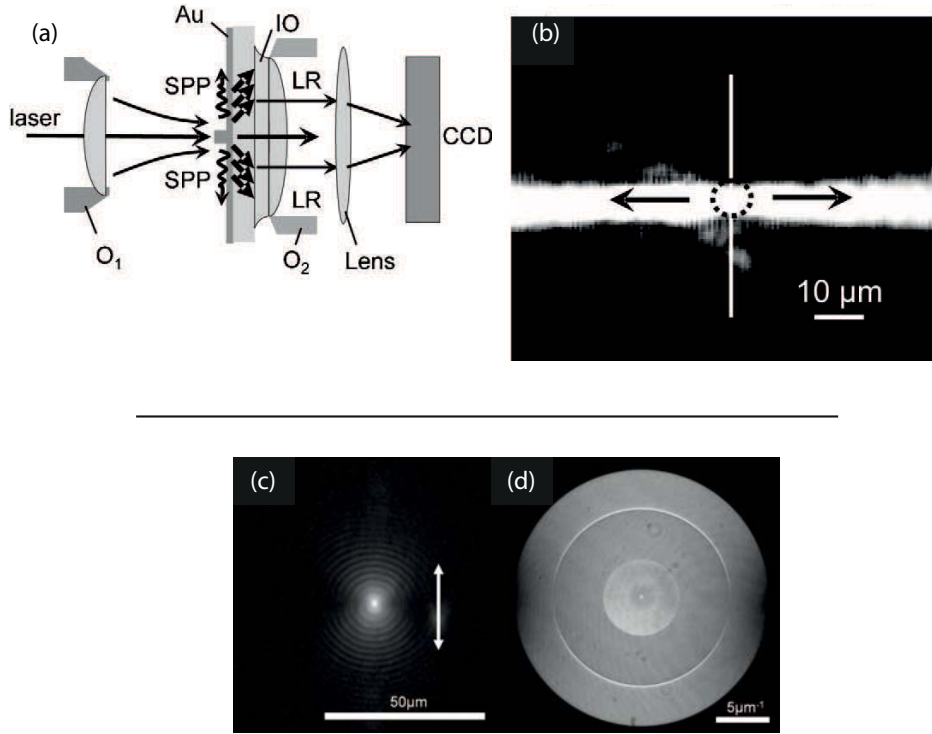


**Figure 3.1** – Schéma représentant les 4 solutions de l'équation 3.2. (a) situation symétrique avec une onde évanescente de part et d'autre (b) excitation en champ lointain (c) fuite à travers la couche d'air (d) fuite à travers le substrat de verre

inspiré par [154]. La situation physique qui nous intéresse (relative à la microscopie de fuite) est celle d'une excitation champ lointain par l'air qui débouche sur une fuite dans le substrat de verre, c'est-à-dire la solution présentée sur la figure 3.1(d). Cette croissance exponentielle du champ est une signature de la fuite. Dans l'absolu, elle pourrait paraître comme non-physique mais il faut comprendre que le schéma ne représente qu'une partie de la fonction représentant le champ magnétique  $H_y$ . Il faut aussi prendre en compte une fonction corrective qui permet à la résultante totale de décroître à partir d'une distance finie et de ne pas diverger quand  $z \rightarrow -\infty$ .

Cette solution du problème décrite sur la figure 3.1(d) est à la base des observations en "leakage microscopy/microscopie par mode de fuite". En pratique, pour récupérer l'information qui fuit, il va falloir utiliser des objectifs à fortes ouvertures numériques. Je présente figure 3.2 deux expériences qui ont été faites en utilisant cette technique. Figure 3.2 (a) et (b), l'échantillon est composé d'une fine arrête métallique qui fait office de lanceur de plasmon. Un objectif à grande ouverture numérique est utilisé pour imager le plasmon que l'on voit en (b) être lancé de part et d'autre de la surface. Dans la deuxième expérience, c'est un trou de 300nm qui permet de lancer un plasmon. Une image du plan de Fourier de la surface permet de mesurer la répartition en intensité en fonction de  $k_x, k_y$ , les composantes de  $\vec{k}$  dans le plan de l'échantillon. On voit alors que les composantes de Fourier dues au plasmon de surface sont au-delà de l'ouverture numérique d'un objectif standard et valent  $2Re[k_{SPP}]$ . Un objectif à forte ouverture numérique est donc indispensable pour ces mesures de microscopie de fuite.

Dans notre cas, nous n'avons pas une couche continue d'or mais une répartition désordonnée d'or. Précédemment, nous venons de voir qu'à partir d'un système plasmonique simple, il est possible d'avoir une image des SPPs en utilisant une imagerie en champ



**Figure 3.2** – (a) Principle of the experiment to generate SPP leakage radiation (LR) using a focussed laser beam (objective  $O_1$ , 10x, numerical aperture  $NA = 0.3$ ). LR is collected using an immersion oil objective (objective  $O_2$ , 63x,  $NA = 1.3$ ) and refocussed on the CCD camera by using an auxiliary lens. (b) Map of SPP intensity using a CCD camera to collect the LR emitted through the glass substrate. SPPs are launched on a 50 nm gold film at the optical laser wavelength  $\lambda = 800$  nm from a gold ridge (50 nm height, 150 nm width) represented by a white line. The size of the laser spot with a diameter  $\simeq 8 \mu\text{m}$  is represented by the white dashed circle. Tiré de [31]

(c) et (d) : Experimentally recorded LR image (c) and diffraction image (d) of a SPP launched on a subwavelength  $d = 300$  nm single hole with a laser wavelength of  $\lambda = 785$  nm. The laser polarization is indicated by the white arrow. Fringes of long periodicity  $\Gamma_l$  are clearly seen in (c). The inner disk in (d) corresponds to the Fourier transform of the illumination Airy spot with a diameter therefore given by the numerical aperture  $NA = 0.13$ , the bright circle associated to the SPP has a diameter equal to  $2\text{Re}[k_{SPP}]$  and the outer disk diameter is set by the collection  $NA = 1.49$ . Tiré de [153]

lointain, en utilisant des objectifs à fortes ouvertures numériques. Nous allons donc utiliser ce montage pour travailler sur nos échantillons désordonnés. Comme notre système est complexe, et que certains modes sont déjà propagatifs par nature [53], même avec un objectif à faible ouverture numérique, nous pouvons imager ces modes. En utilisant un objectif à grande ouverture numérique, nous allons collecter un nombre maximum de ces modes, et peut-être en plus certains des modes non-propagatifs qui pourraient "fuir".

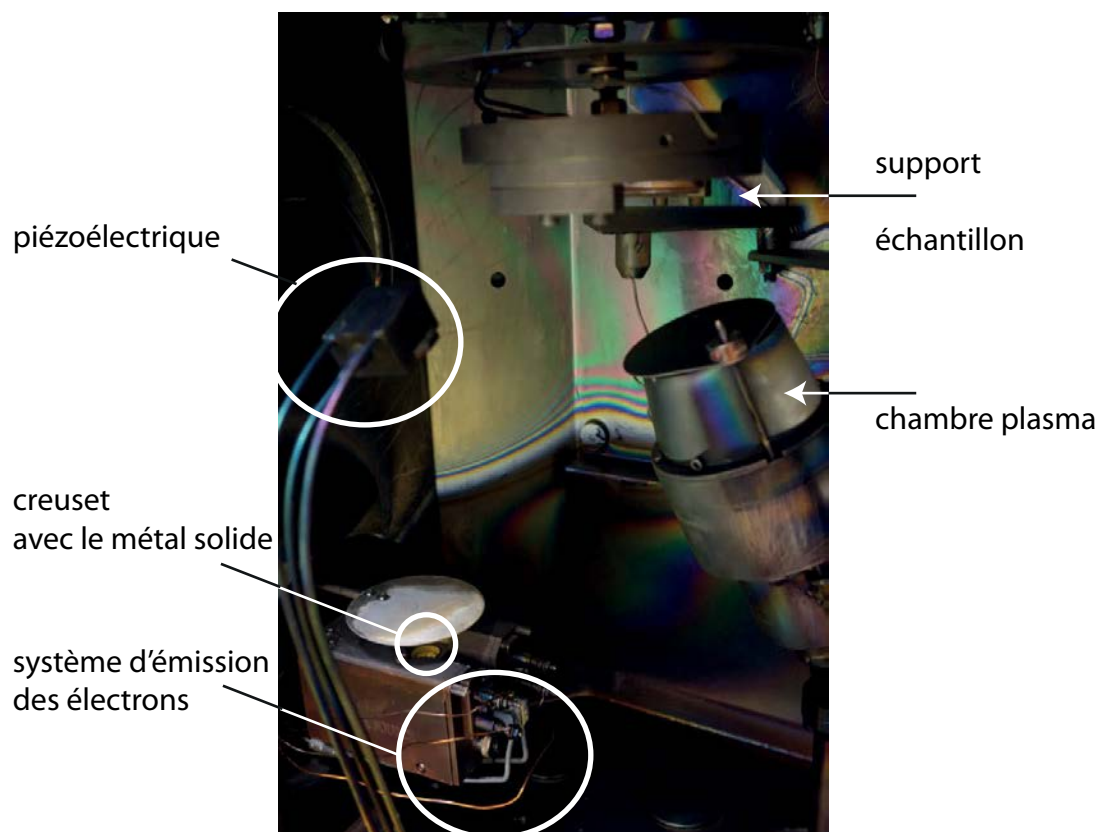
### 3.1.2 Avantages et limites

Pour imager des structures plasmoniques, une autre méthode possible est la microscopie de champ proche. Le couplage de la pointe et de la structure de champ proche permet de récupérer des informations sur les plasmons de surface. S'il était possible de faire exactement le même type de mesure de champ proche en microscopie de fuite, il n'y aurait que des avantages à utiliser cette dernière technique en regard de sa simplicité. En effet, une image avec un microscope est bien plus rapide à faire qu'en SNOM. Un rapport de 10 est vite atteint d'après mes propres expériences, voir beaucoup plus. Par exemple, une image de 512x512 pixels avec une durée sur chaque pixel de 20ms (durée typique) prendra 87 minutes à être acquise. Mais, bien entendu, la principale différence est la résolution. On atteint la dizaine de nanomètre avec un SNOM et, au mieux (limite de diffraction), environ 300nm avec un objectif à ouverture numérique de 1,3 à une longueur d'onde de 800nm.

Par ailleurs, les types de modes sondés sont différents entre une image SNOM et la technique microscopique. Puisque le microscope est une mesure en champ lointain, nous n'avons accès qu'aux modes propagatifs. Néanmoins, cela nous permet d'avoir accès à certains modes plasmoniques, et plus précisément, ceux qui se couplent avec le champ lointain grâce à la structure compliqué de notre échantillon et la prise en compte du substrat. A l'image de la microscopie de fuite, certains des modes non-propagatifs du système (air/métal) pourront fuir vers l'objectif en étant des modes propagatifs du système air/métal/verre. Beaucoup de mesures ont déjà été réalisées en champ proche de ces structures, la nouveauté de cette expérience est donc de faire une expérience en champ lointain sur ces structures désordonnées 2D.

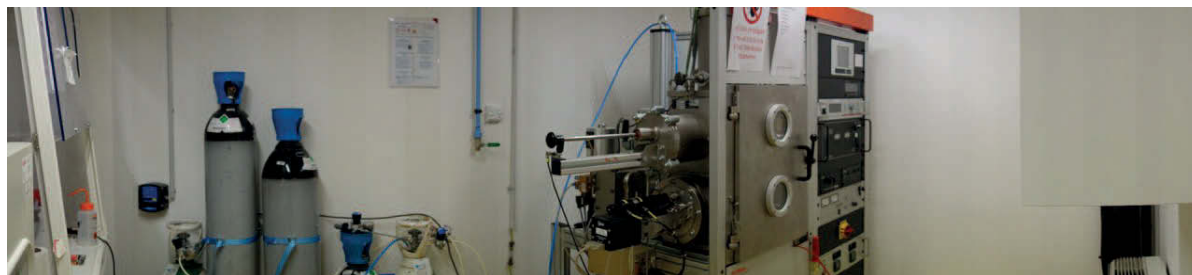
## 3.2 Fabrication et caractérisation des échantillons

Nous allons travailler sur des échantillons 2D désordonnées qui sont composés d'un substrat de verre sur lequel est déposée une quantité variable de métal (or, argent ou cuivre).



**Figure 3.3** – Intérieur du bâti de dépôt, avec les fonctionnalités des parties importantes de cet équipement.

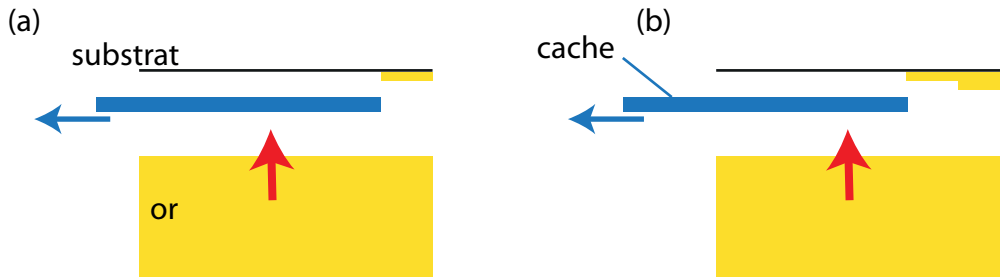
### 3.2.1 Fabrication



Après avoir nettoyé des lamelles de verre VWR™24x60mm No.1 qui constituent le substrat, j'utilise un bâti pour faire les dépôts, selon deux techniques différentes :

- Pour l'or et l'argent, j'utilise le dépôt par évaporation à partir de creuset d'or et d'argent,
- pour le cuivre, j'utilise un dépôt par plasma.

Quelle que soit la méthode, la quantité de métal déposée est contrôlée par un résonateur piézoélectrique appelé balance à quartz. Lors d'un dépôt, une partie de sa surface va recevoir du métal et sa masse va alors augmenter. Ce faisant, la fréquence de résonance du quartz va changer. À l'inverse, en mesurant le changement de fréquence d'oscillation de ce quartz, on peut connaître de manière très précise la quantité de métal déposé. Dans toute la suite du manuscrit, sauf indication contraire, c'est à partir de cette mesure que j'indique la quantité de métal déposée. À partir de la masse déposée mesurée, en



**Figure 3.4** – L'or se dépose sur le substrat de verre dont une partie est caché par un masque. En déplaçant le masque (de (a) à (b)), il est possible de réaliser un dépôt en marche de différentes épaisseurs

connaissant la surface du capteur, et la masse volumique du métal, on peut remonter à une épaisseur déposée. On comprend bien que c'est une épaisseur moyenne équivalente qui est mesurée, et non l'épaisseur réelle, qui elle, peut fluctuer en fonction de la position sur l'échantillon, en particulier pour des dépôts de petites épaisseurs ( $<15\text{nm}$ ) qui ne sont pas homogènes.

La première méthode pour déposer l'or et l'argent consiste à venir chauffer avec un faisceau d'électron (cf photo 3.3) le creuset où se situe le métal à l'état solide. En chauffant, le métal s'évapore dans toutes les directions possibles et en particulier celle de l'échantillon. Pour faire des échantillons avec des marches de différentes épaisseurs, j'utilise un cache qu'il est possible de déplacer manuellement suivant la direction de l'échantillon depuis l'extérieur de la chambre (voir figure 3.4).

La deuxième méthode est utilisée pour les métaux qui ne sont pas nobles comme le cuivre par exemple. On va utiliser un plasma créé en appliquant une haute tension à un gaz composé d'argon (injecté avec un débit de  $18\text{ cm}^3/\text{min}$ ) pour venir chauffer le cuivre. Le cuivre va alors se retrouver dans le plasma et être projeté sur le substrat. Au contact de la surface du substrat, il va se solidifier et se déposer. La phase de dépôt dure une minute pour une épaisseur de plusieurs dizaines de nanomètres.

### 3.2.2 Caractérisation

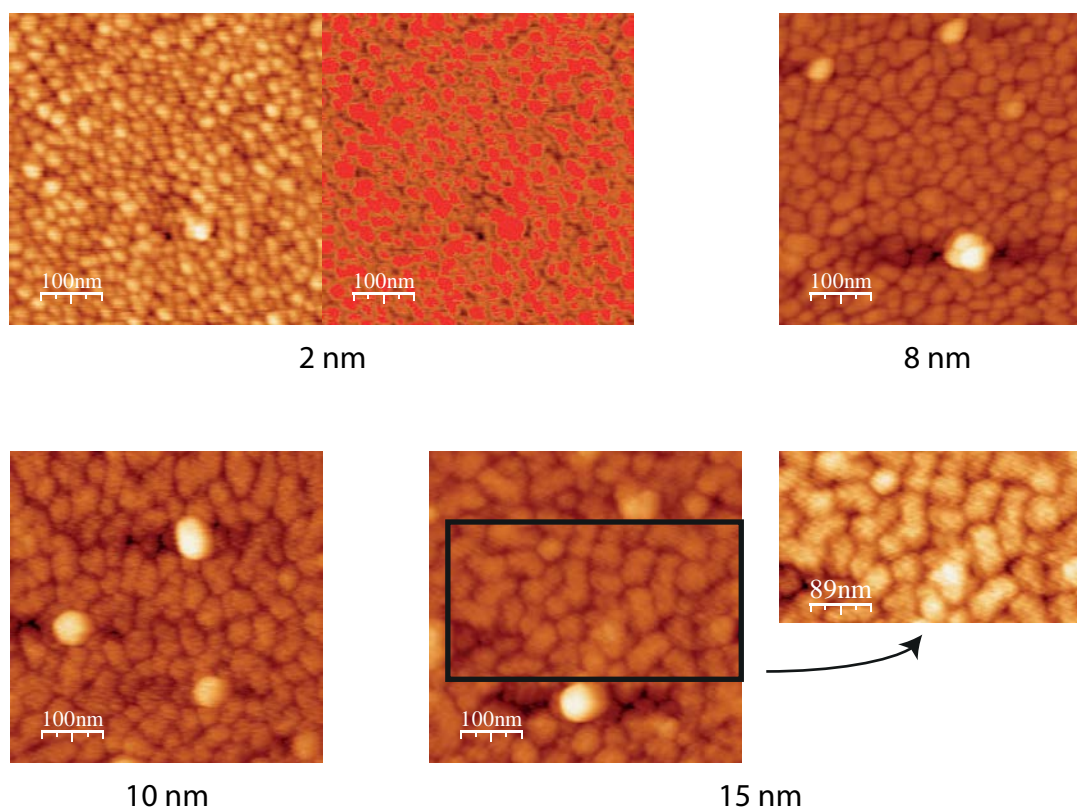
Nous venons de voir que la valeur de l'épaisseur déposée est liée à la mesure effectuée par la balance à quartz. Lorsque les dépôts ne sont pas continus, c'est la fraction surfacique recouverte par le métal qui nous intéresse car elle détermine en grande partie les propriétés optiques. Pour la mesurer, j'ai utilisé deux méthodes différentes :

- Mesure AFM (atomic force microscopy)
- Mesure MEB (microscopie électronique à balayage)

#### Mesure des échantillons d'or et d'argent avec un AFM

J'ai effectué ces mesures AFM sur un appareil commercial mis à disposition par E. Lacaze de l'INSP (Institut des Nanosciences de Paris). Voici sur la figure 3.5 certaines des images réalisées à cette occasion. Sur l'image de  $15\text{nm}$ , on voit des particules qui sont superposées et qui de fait pourraient perturber le calcul de la fraction surfacique. Pour résoudre cette difficulté la mesure est réalisée sur une sous-partie de l'image ne contenant





**Figure 3.5** – Exemple de différentes images réalisées sur différents échantillon. De 2 à 15 nm d'épaisseur en équivalent masse. Le programme WSxM (un logiciel classiquement utilisé pour l'analyse des images AFM) permet de calculer la fraction surfacique à partir de l'image topographique des échantillons. Un exemple de traitement est donné sur l'échantillon à 2nm : en rouge sont colorés les îlots d'or. Sur l'échantillon à 15nm, nous devons sélectionner une sous-partie de l'image pour éviter les grains qui ne sont pas dans le même plan que les autres.

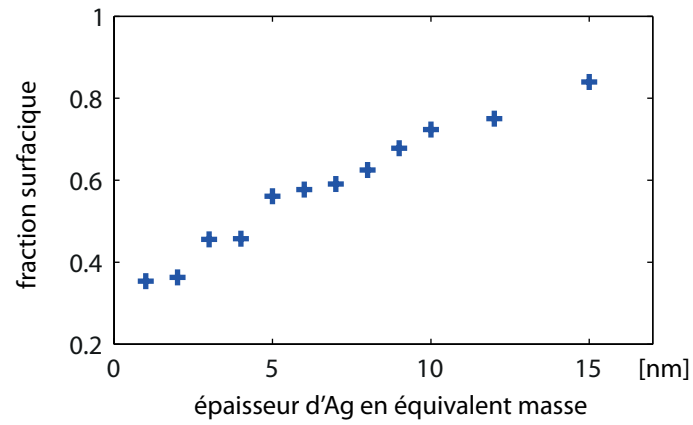
pas de particules superposées. L'analyse de ces images pour toutes les valeurs d'épaisseur en équivalent masse déposée permet de construire le graphique 3.6 qui relie la fraction surfacique et l'épaisseur en équivalent masse. On peut aussi noter l'épaisseur typique des îlots donnée par les mesures AFM qui est de 10nm.

Les mêmes mesures ont aussi été effectuées sur l'or et permettent d'obtenir le graphique 3.7.

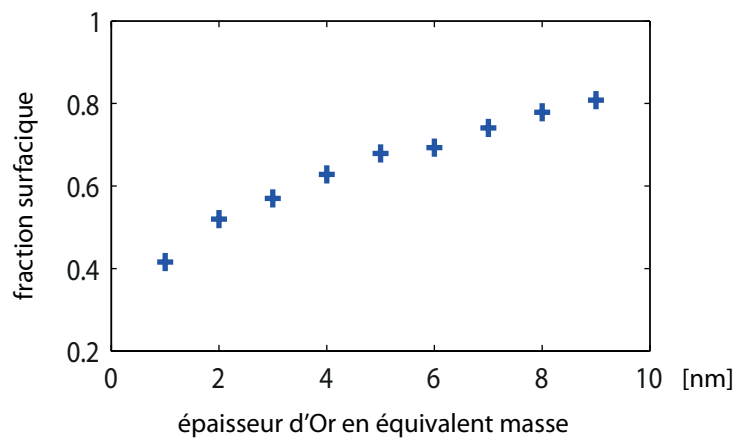
### Mesure MEB

Pour une plus grande précision sur la mesure, il est possible de faire des mesures en microscopie électronique en transmission (MET), qui permet d'avoir une résolution atomique. Par contre, cette technique ne permet pas à ma connaissance de travailler avec des échantillons où le métal est déposé sur un substrat de verre. Il faut faire le dépôt sur une grille de TEM, éventuellement préalablement recouverte d'une fine couche de Silice. La précision des mesures ainsi réalisées est faussée par un substrat qui est différent de la lamelle de verre avec laquelle l'échantillon sera ensuite étudié. Alors que lors du dépôt, l'affinité entre le substrat et le métal change les conditions de dépôt. Une autre technique

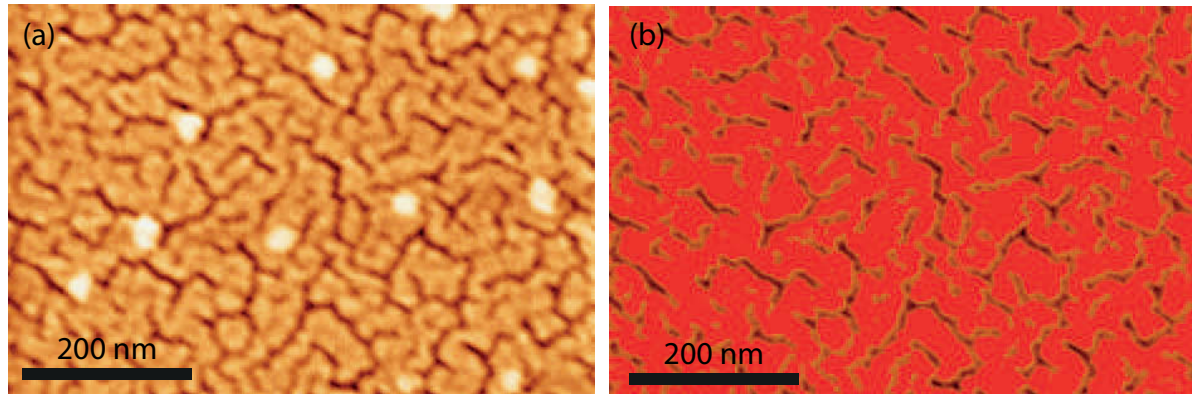




**Figure 3.6** – Fraction surfacique en fonction de l'épaisseur équivalente de masse d'argent déposée.



**Figure 3.7** – Fraction surfacique en fonction de l'épaisseur équivalente de masse d'or déposée.



**Figure 3.8** – Image MEB d'un dépôt d'or de 7nm en épaisseur équivalent masse (a) image brute (b) image traitée où les îlots d'or sont colorés en rouge et permettent de déterminer une fraction surfacique de 73%

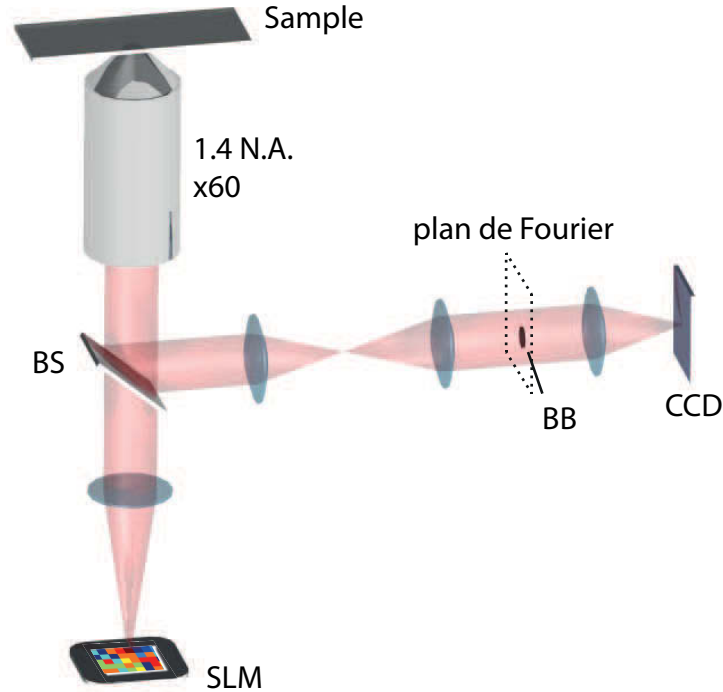
électronique est la microscopie électronique à balayage (MEB). La mesure se fait alors en réflexion, et le substrat n'est alors plus un problème. Le premier MEB à l'ESPCI Paris-Tech ne permettait pas une résolution suffisante pour des mesures quantitatives mais un nouvel appareil plus performant a été récemment acheté par l'ESPCI avec lequel j'ai pu alors faire des mesures sur les dépôts d'or. La figure 3.8 représente une telle image obtenue pour le dépôt de 7nm d'or. Pour cette épaisseur d'or déposée, on trouve une fraction surfacique de 73%. Cette valeur est cohérente avec la valeur trouvée avec la mesure AFM (74%) et nous permet donc de valider la mesure faite par AFM, avec une technique plus précise concernant la résolution latérale.

De plus, sur cette image, on constate la présence de grains d'or que l'on voit sur un plan différent de celui des autres. Je les interprète comme étant les grains élémentaires qui viennent se déposer lors du processus de dépôt dans le bâti. Les plus petits de ces grains ont une taille de  $30 \pm 6nm$ .

Après avoir caractérisé ces échantillons 2D, je vais maintenant présenter quel est le montage qui va nous permettre de dégager une information sur la taille des modes optiques accessibles par et depuis le champ lointain.

### 3.3 Montage

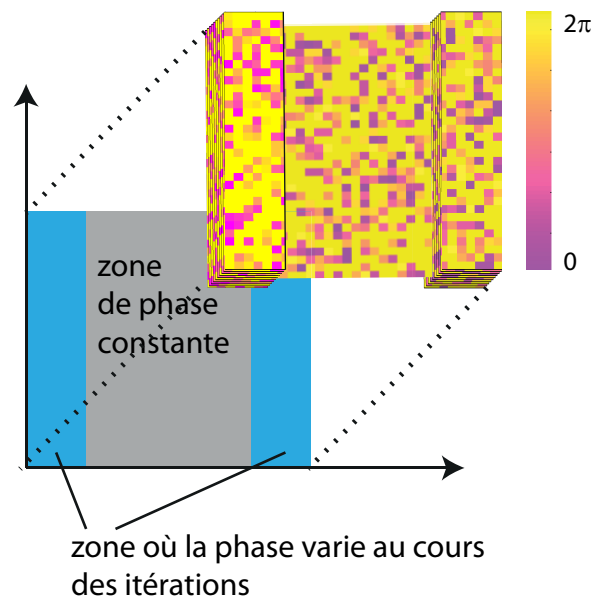
Le montage est présenté sur la figure 3.9. Un laser solide pompé par diode (DPSSL), continu à 785 nm (Oxxius) est collimaté et élargi pour couvrir la surface du SLM, le modulateur spatial 256x256 pixels, Boulder Non Linear, calibré pour permettre un décalage en phase de  $2\pi$  à 785nm. L'illumination n'est pas représentée sur le schéma. Le SLM se retrouve conjugué avec le plan de l'échantillon à travers une lentille et l'objectif à immer-



**Figure 3.9** – L'image du SLM (Spatial Light Modulator) se trouve sur le plan de l'échantillon grâce à un objectif à immersion avec une ouverture numérique de 1,3. La lumière réfléchie est collectée avec le même objectif et l'image du plan de l'échantillon se retrouve sur le plan de la caméra CCD. Nous avons ajouté un masque pour bloquer le faisceau dans le plan de Fourier du plan de l'échantillon sur le chemin de détection pour couper la lumière balistique.

sion (O.N. 1,3) avec un grandissement de  $110 \pm 5$ . Dans cette configuration, un pixel du SLM est imagé sur une surface de  $220 \times 220 nm^2$  sur la surface de l'échantillon, ce qui est inférieur à la limite de résolution de notre système optique. En conséquence, j'utilise un regroupement de  $2 \times 2$  pixels sur le SLM pour travailler à la limite de résolution (300nm environ). Par réflexion, le plan de l'échantillon est lui-même conjugué avec le plan de la caméra CCD. Un cache est placé dans le plan de Fourier pour couper la réflexion directe du faisceau incident. Une lentille amovible non représentée permet de faire l'image du plan de Fourier. Néanmoins, excepté pour faire du filtrage spatial statique, nous n'avons pas exploité ce plan dans ce montage. L'utilisation d'une grande ouverture numérique pour récupérer la lumière diffusée par l'échantillon permet de mesurer les modes propagatifs, et certains modes non-propagatifs, à la manière de la microscopie de fuite [155].

Le montage plus classique d'utilisation du SLM est d'avoir la transformée de Fourier du plan du SLM sur la surface de l'échantillon, et non pas l'image du SLM. Cette nouveauté nous a permis de développer une procédure pour accéder à la taille des modes plasmoniques que je vais maintenant développer.



**Figure 3.10** – Description de l'action du SLM : la zone centrale est une zone où le déphasage de l'onde sera constant tandis que les deux zones extérieures sont des zones où il va varier d'une itération à l'autre. Un schéma en 3D montre la zone centrale avec un unique motif au cours du temps alors que les motifs de bords seront différents au cours du temps

## 3.4 Étude des modes propagatifs

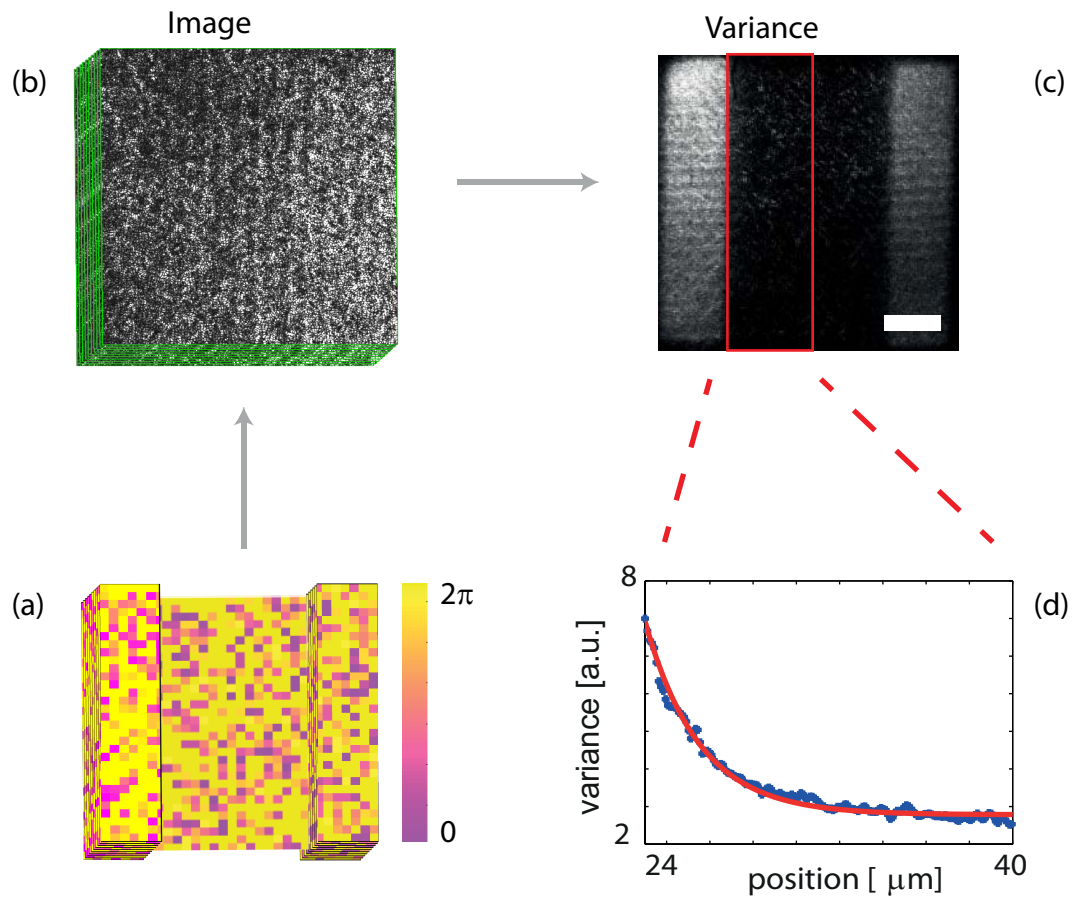
### 3.4.1 Longueur d'interaction

Le sous-ensemble des modes optiques qui nous est accessible est restreint comparé à une expérience de champ proche car nous ne sommes que peu sensibles aux modes non-propagatifs. Lors de l'excitation d'un point de l'échantillon, on constate qu'une zone plus vaste de l'échantillon subit des changements d'intensités. La taille typique de cette zone est définie comme étant la longueur d'interaction. Pour la mesurer en pratique, voici comment nous procédons :

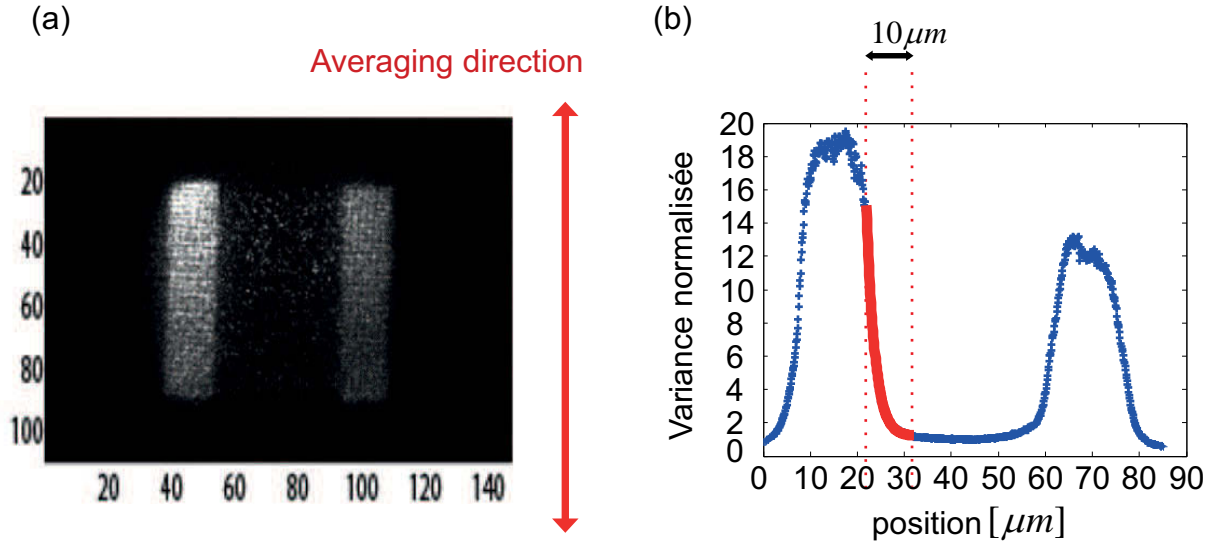
Nous envoyons une série de masque de phases aléatoires sur le SLM (voir figure 3.10). Chacun de ces masques est composé de trois zones :

- Une zone où la phase restera constante au cours des différentes itérations de l'expérience, bien que, spatialement, la figure de phase soit une figure aléatoire,
- deux zones extérieurs où la phase variera au cours de ces itérations, de manière décorrélée entre deux itérations. Spatialement, là encore, ce sont des figures de phase aléatoire (voir figure 3.10).

La zone centrale va être la zone d'analyse et d'observation alors que les zones extérieures sont les zones d'où nous changeons l'excitation des plasmons. D'une itération à l'autre, les excitations sont différentes. Ainsi, elles exciteront des modes plasmoniques différents. Si certains de ces modes ont une extension suffisante, il y aura des changements d'intensité à distance dans la zone centrale. Ces changements peuvent être évalués grâce à la variance temporelle normalisée de l'intensité.



**Figure 3.11** – (a) Une séquence de 100 motifs désordonnés est affichée sur le SLM, où seulement les bandes verticales sur les côtés varient. (b) Image de la surface de l'échantillon mesurée avec la CCD (c) Variance normalisée de cet ensemble d'images. Les parties brillantes de gauche et de droite correspondent à la zone spatiale où l'illumination change à chaque itération. (d) La moyenne de la variance temporelle suivant la direction horizontale, ajustée avec une courbe qui décroît exponentiellement.



**Figure 3.12** – (a) Figure brute de la variance normalisée, la double flèche verticale représente la direction sur laquelle est faite la moyenne (b) Ajustement de la courbe moyenné par une fonction décroissante exponentielle, cette ajustement est effectué sur une distance de  $10\mu m$  en partant du bord extérieur de la zone d'illumination constante.

La variance de l'intensité peut être utilisée comme un outil pour sonder la distance d'interaction du champ électrique (variance du champ électrique) car nous avons pu relier ces deux variances. Partons de l'expression du champ électrique  $E(x, y)$  sur la surface de l'échantillon :

$$E(x, y) = E_{ref}(x, y) + E_{mod}(x, y) \quad (3.3)$$

où  $(x, y)$  sont les coordonnées dans la zone de phase constante (partie centrale de la figure 3.10).  $E_{ref}(x, y)$  est le champ généré à  $(x, y)$  par l'excitation stationnaire.  $E_{mod}(x, y)$  est dû à la propagation des champs électriques générés en tout point  $(x', y')$  de la zone modulée de l'échantillon et qui s'est propagé jusqu'en  $(x, y)$  (propagation plasmonique par exemple). En simplifiant  $I = \frac{\epsilon_0 c}{2} |E|^2$  par  $I = |E|^2$ , il découle :

$$I(x, y) = I_{ref}(x, y) + I_{mod}(x, y) + 2Re[E_{ref}(x, y) \cdot E_{mod}^*(x, y)] \quad (3.4)$$

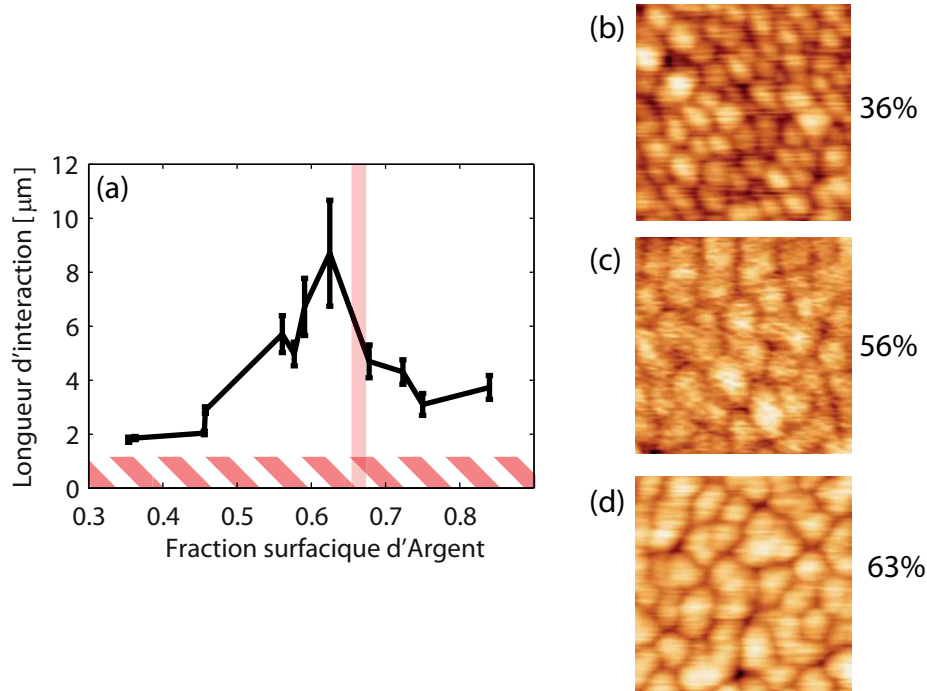
En supposant que

$$I_{mod}(x, y) \ll I_{ref}(x, y), \quad (3.5)$$

hypothèse valide lorsque l'on n'est pas à proximité de la zone modulée, il découle que :

$$var[E_{mod}(x, y, t)] = \frac{var[I(x, y, t)]}{< I(x, y) >} \quad (3.6)$$

Les détails du calcul sont présentés en Annexe A. Ainsi, la variance du champ électrique, c'est-à-dire la distance d'interaction des plasmons, peut être calculée à partir de la variance de l'intensité du champ, grandeur accessible par la mesure explicitée précédemment. Plus précisément, la variance normalisée de l'intensité est calculée pour chaque pixel de l'image CCD figure 3.11(c). Pour la réaliser, nous envoyons 100 différents masques de phases sur le SLM avec un taux de répétition de 0,5Hz. Cette vitesse permet d'avoir un rapport signal

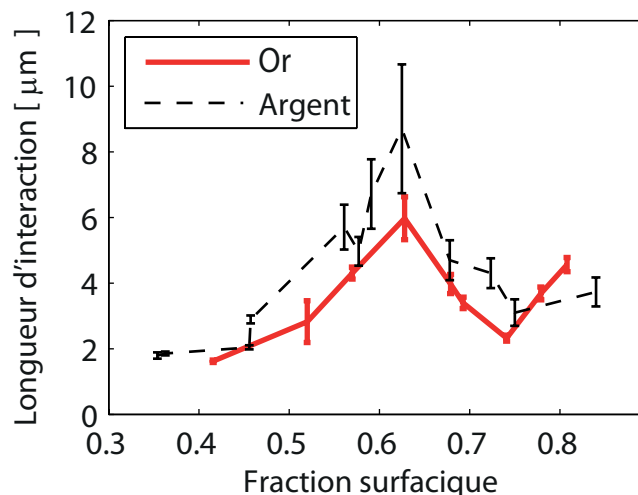


**Figure 3.13** – (a) Longueur d'interaction en  $\mu m$ , les barres d'erreur représentent un intervalle à 95% sur l'ajustement de l'exponentielle (b,c,d) Trois images de la topographie de la surface avec différentes valeurs de fraction surfacique d'argent

sur bruit correct de l'intensité mesurée sur la CCD. Après l'enregistrement des ces 100 images, figure 3.11(b), nous normalisons par la puissance du laser simplement en divisant la matrice image par l'intensité mesurée en sortie du laser. Ensuite nous calculons la variance normalisée figure 3.11(c). Pour ce faire, nous moyennons sur la direction verticale figure 3.12(b) puis nous ajustons par une fonction exponentielle  $S(x) = S_b + S_{max}e^{-x/\Delta}$  où  $S_b$  est le niveau de base de la variance normalisée,  $S_{max}$  est la variance maximale et  $\Delta$  est la valeur à 1/e de la variance normalisée. La zone sur laquelle nous faisons l'ajustement est de  $10\mu m$  en partant du bord de la zone d'excitation constante. Un zoom est donné sur la figure 3.11(d), où seule la partie à l'intérieur de la zone d'illumination constante est tracée. Le paramètre  $\Delta$  de la décroissance exponentielle nous permet de quantifier l'effet de l'excitation externe sur la zone centrale. Ce processus de mesure est réalisé pour des échantillons d'argent de différentes fractions surfaciques. Les résultats sont regroupés sur la figure 3.13(a).

Pour être sûr que cette distance d'interaction est due à un effet plasmonique, nous avons fait un test avec un échantillon où quelques nanomètres de cuivre sont déposés sur une lamelle de verre pour quantifier la limite de détection de notre système de mesure. Comme le cuivre est un métal non plasmonique à la longueur d'onde de travail (785nm), nous nous attendons à ce qu'il n'y ai aucune propagation, ce que la mesure confirme en indiquant une très rapide décroissance spatiale de la variance. La mesure de la distance caractéristique de décroissance de la variance normalisée pour le cuivre est de  $1,6 \pm 0,1\mu$ , et constitue ainsi la résolution limite pour notre système d'imagerie des images de la variance. Notre expérience est donc sensible aux interactions de plus de  $1,6\mu m$ .





**Figure 3.14** – Comparaison des longueurs d'interaction des échantillons d'or et d'argent

Voyons maintenant le résultat de ces mesures de longueur d'interaction : à faible fraction surfacique, les plasmons sont supposés être principalement localisés, la distance d'interaction est petite, de l'ordre de la limite de résolution de notre système (zone hachurée sur la figure 3.13(a)). À très grande fraction surfacique, on s'attend à ce que la longueur d'interaction augmente. Ceci est cohérent car nous sommes quasiment à la situation d'un film continu de métal, sur lequel la distance de propagation d'un SPP est beaucoup plus grande que sur une surface sans métal. Le terme de distance de propagation est, dans le cas d'une surface continue, équivalent à la distance d'interaction.

Lorsque la fraction surfacique de remplissage augmente autour de la zone de percolation, cette longueur d'interaction est nettement plus élevée que partout ailleurs et atteint presque la dizaine de micromètre. Ce qui indique que cet échantillon, dans le régime particulier autour de la percolation, présente des modes qui ont une extension de plusieurs micromètres, que nous pouvons exciter et modifier. Ce comportement particulier pourrait être utilisé pour exciter de façon cohérente un point à partir d'une autre, à une distance de quelques micromètres. Le fait que la distance d'interaction est maximale autour de la percolation n'est pas en contradiction avec d'autres publications [54, 156] car ils ont tous utilisés des mesures de champ proche optique et sont sensibles aux modes "sombres" c'est-à-dire non propagatifs. Un grand nombre de ces modes sombres ont une très petite extension, responsable de l'augmentation de la localisation moyenne à percolation. Grâce à nos mesures, dans lesquelles sont filtrés les modes par notre protocole expérimental, nous montrons l'existence d'un certain nombre de modes, étendus, adressables et contrôlables en champ lointain.

Pour aller plus loin, nous avons comparé les résultats obtenus sur l'argent avec différentes épaisseurs d'or. Sur la figure 3.14 sont rassemblés les résultats de cette comparaison. Nous constatons que la longueur d'interaction est globalement plus faible sur l'or que sur l'argent. Ceci s'explique principalement par la comparaison des parties réelles de la constante diélectrique de l'or et de l'argent ( $Re[\epsilon_{or}] = -24$  et  $Re[\epsilon_{argent}] = -31$  [32]), l'argent est ainsi moins absorbant que l'or à cette longueur d'onde (785nm). Nous remarquons également que la position du pic de longueur d'interaction apparaît à la même fraction



surfacique pour l'or et pour l'argent. Il est intéressant de noter que dans le graphique en fonction de la quantité de métal déposé, les pics ne sont pas à la même position, ceci parce que les fractions surfaciques pour l'or et l'argent ne sont pas reliées de la même manière à la quantité de métal déposé (voir figures 3.6 et 3.7). Pour l'or aussi, une augmentation notable de la longueur d'interaction a lieu un peu avant la position de la percolation habituellement établit autour d'une fraction surfacique de 0,65 [157] - 0,67 [158, 159] - 0,68 [160].

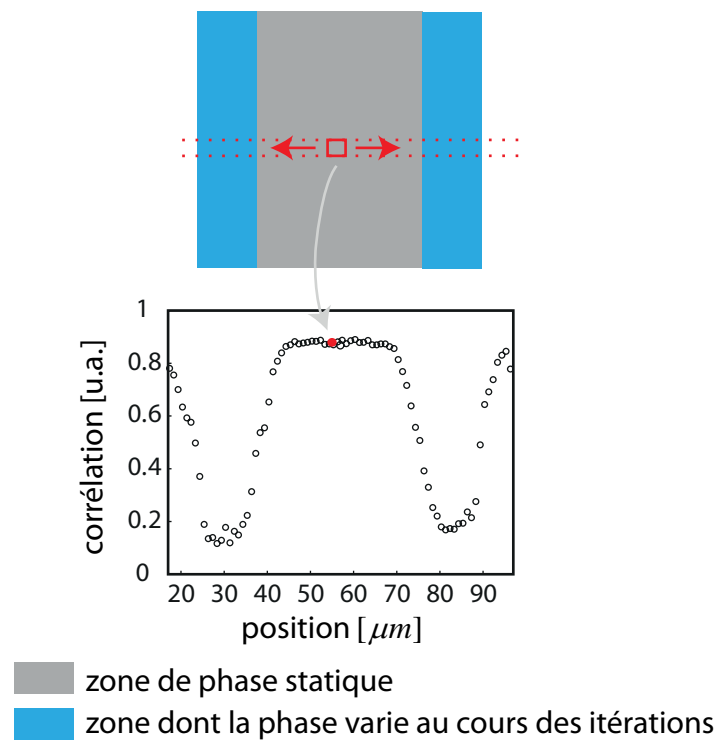
En sus du changement dans la longueur d'interaction autour de la percolation, nous avons aussi cherché à déterminer combien de modes y participaient et cela fait l'objet du paragraphe suivant.

### 3.4.2 Nombre de modes disponibles

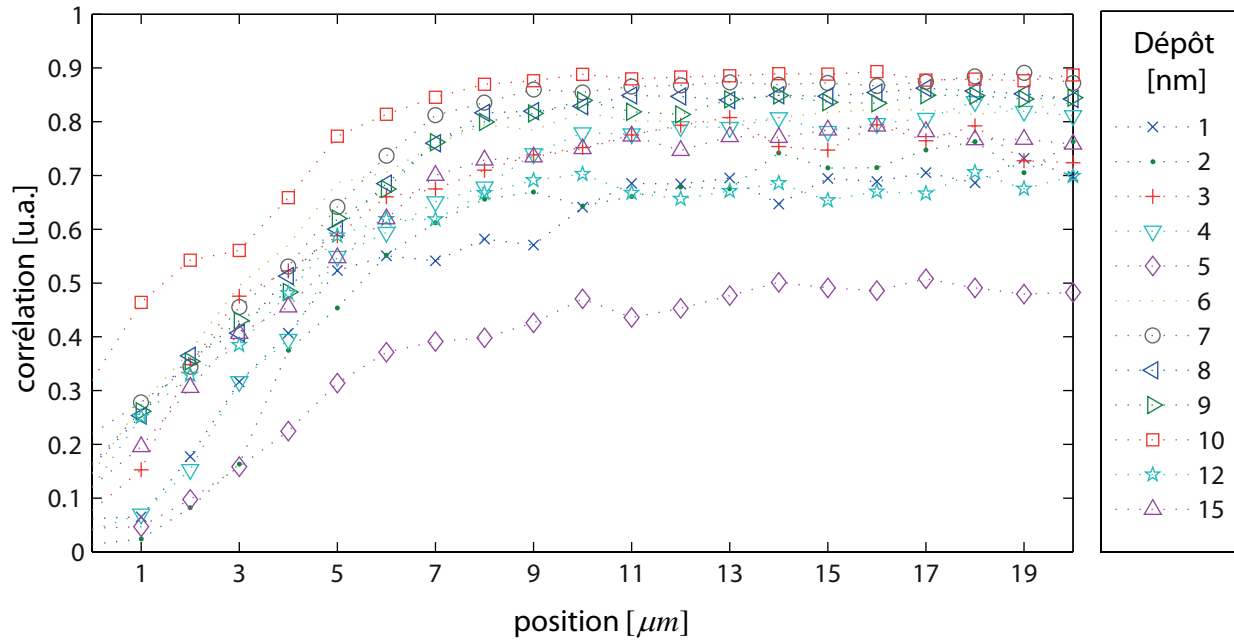
Nous calculons la corrélation entre les différentes zones obtenues au fur et à mesure des occurrences du processus d'affichage des masques de phase (100 en tout). La formule que j'utilise pour calculer la corrélation est la suivante :

$$corr = \frac{\sum_m \sum_n (A_{mn} - \bar{A})(B_{mn} - \bar{B})}{\sqrt{\sum_m \sum_n (A_{mn} - \bar{A})^2 \sum_m \sum_n (B_{mn} - \bar{B})^2}} \quad (3.7)$$

où  $A_{mn}$  et  $B_{mn}$  sont respectivement les valeurs du pixel  $(m, n)$  de l'image A et de l'image B,  $\bar{A}$  et  $\bar{B}$  sont resp. les valeurs moyennes spatiales de l'intensité de l'image A et de l'image B. C'est le coefficient de corrélation classique. Deux images A et B dont chaque pixel auraient subi une amplification de même valeur aurait une corrélation de 1. Ce coefficient mesure l'homogénéité de la variation d'intensité des pixels de l'image A vis-à-vis de ceux de l'image B. S'il n'y avait qu'un mode, l'intensité globale pourrait éventuellement changer mais la structure optique resterait parfaitement corrélée entre deux images. Ce qui veut dire que le coefficient de corrélation vaudrait alors 1. Plus il y a de modes participant à la propagation dans le système, plus le coefficient de corrélation devrait décroître. Ce coefficient permet donc d'avoir une information sur le nombre de modes excités par notre système. En utilisant la représentation de la surface de l'échantillon de la figure 3.15, je vais détailler le processus de représentation de la corrélation. Pour un échantillon donné, nous effectuons une mesure de la corrélation d'un carré de  $1 \times 1 \mu m$  comme indiqué sur la figure 3.15. Si la zone sur laquelle nous mesurons la corrélation est trop grande (plus grande que la taille des modes), nous perdons en précision spatiale. Une taille idéale serait celle qui correspond à la taille des modes mais nous n'avons pas accès précisément à cette grandeur. Par contre, nous avons la longueur d'interaction, qui peut être reliée à une moyenne de taille des modes. Et nous avons vu que la plus petite taille mesurable est  $1,6 \mu m$ . Nous allons donc nous baser sur une taille de  $1 \mu m$  qui permet d'avoir une bonne résolution spatiale tout en ayant une surface sur la caméra supérieur à la surface d'une tâche de diffraction (9 en l'occurrence). La corrélation est effectuée entre les différentes images obtenues. La valeur du coefficient de corrélation est reportée sur le graphique de la figure 3.15 à l'abscisse où a été obtenue la corrélation. Ensuite, ce processus est répété en déplaçant ce carré de mesure le long de l'échantillon. Ainsi, nous obtenons la



**Figure 3.15** – En haut, la représentation de la surface de l'échantillon. Le carré rouge représente la zone de cette image que nous allons corrélérer avec la même zone sur les autres images obtenues. Le coefficient de corrélation obtenue est représenté à l'abscisse correspondante sur le graphique du bas. En déplaçant la zone de corrélation, on obtient la totalité du graphique.



**Figure 3.16** – Corrélation en fonction de la position en micromètre sur l'échantillon pour les différents dépôts d'argent (allant de 1nm à 15nm). L'abscisse la plus à droite représente le centre de la zone d'illumination constante et l'abscisse la plus à gauche représente la fin de cette zone.

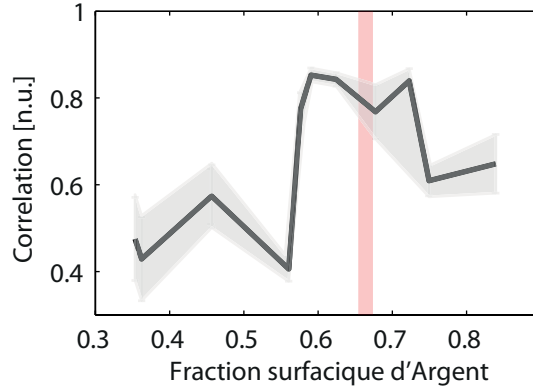
courbe entière. Elle est obtenue pour une fraction surfacique donnée d'argent mais peut être reproduite pour différentes valeurs de fraction surfacique. Le résultat de cette mesure pour les différents échantillons d'argent est représenté sur la figure 3.16.

Les valeurs de la corrélation à l'abscisse initiale sont très faibles, ce qui semble indiquer qu'il y a de nombreux modes qui contribuent à cet endroit. Pour cet abscisse, nous sommes à la jonction de la zone où l'excitation est modulée et la zone où l'excitation est constante. Lorsque que l'on s'éloigne de cette abscisse, la corrélation augmente jusqu'à atteindre un plateau lorsque l'on fait les mesures au milieu de la zone d'illumination constante. A ce moment, la distance entre la zone d'excitation et la zone de mesure de corrélation est telle qu'il n'y a plus d'interaction. On se retrouve donc à corrélérer un signal qui ne varie plus beaucoup, et donc une corrélation proche de 1. Les écarts à la valeur 1 correspondent à la corrélation du bruit de mesure.

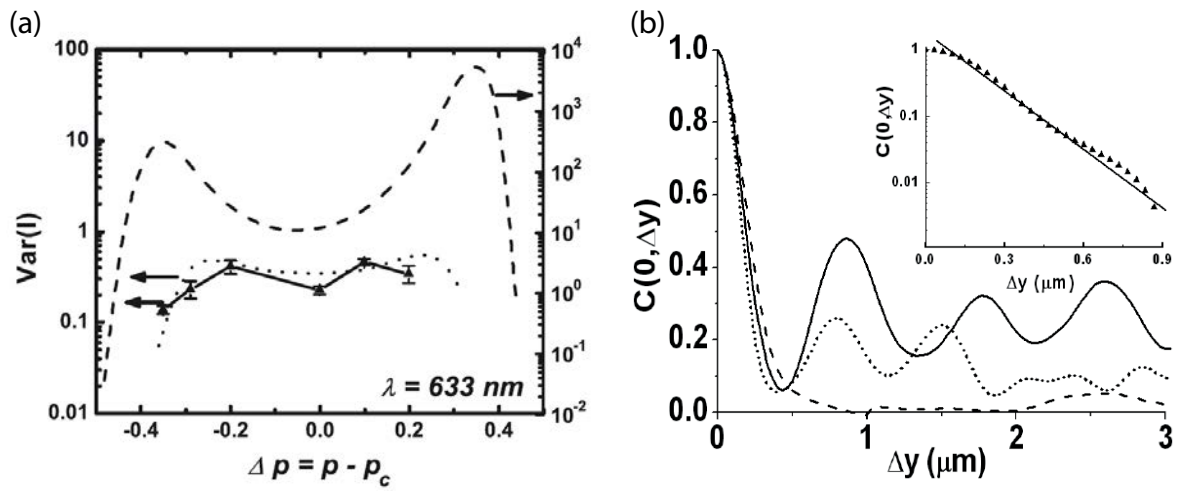
Ce qu'il est intéressant de dégager comme valeur est la corrélation à la distance d'interaction. Pour ce faire, j'ai extrait de chacune des courbes de corrélation la valeur à la distance de propagation correspondante. Le résultat est donné sur la figure 3.17. L'erreur lors de cette extraction de donnée vient principalement de l'erreur sur le positionnement du centre de la zone où l'excitation est constante. J'ai estimé l'erreur à  $1\mu m$ . Ainsi, la barre d'erreur sur la corrélation correspond aux valeurs à  $\pm 1\mu m$  autour de la valeur. Plus précisément, je prends le maximum de ces deux valeurs pour maximiser l'erreur.

On voit principalement trois zones :

- Une première zone jusqu'à la fraction surfacique de 0,55. Dans cette zone la corrélation est faible ce qui indique que plusieurs modes participent,
- une zone centrale 0,55-0,75 où la corrélation est grande, ce que l'on peut interpréter



**Figure 3.17** – Corrélation de l'intensité en fonction de la fraction surfacique d'argent



**Figure 3.18** – (a) Near-field intensity variance  $\text{var}(I)$  as a function of silver concentration  $\Delta p = p - p_c$ , obtained experimentally (solid line with triangles) and numerically with (dotted line) and without (dashed line) spatial averaging. Tiré de [156] (b)  $C(0, \Delta y)$  at  $p=0.36$  (solid line),  $0.65$  (dashed line), and  $0.83$  (dotted line) for incident wavelength  $633$  nm. Inset : loglinear plot of  $C(0, \Delta y)$  at  $p=0.65$ . For comparison, all  $C(0, \Delta y)$  curves are divided by  $C(0, 0)$  Tiré de [157]

par le fait qu'un faible nombre de mode participent,

- et la troisième zone au-delà de  $0,75$  où la corrélation diminue, indiquant un nombre de modes qui participe plus important.

Cela veut dire que si la longueur d'interaction des modes de champ lointain peut être grande pour certaines valeurs de la fraction surfacique, il y a peu de modes disponibles pour le contrôle du champ sur ces films. Il y a donc d'après mes expériences un compromis à trouver entre la longueur de propagation et le nombre de mode contrôlable.

### 3.4.3 Comparaison avec les expériences de champ proche

La longueur d'interaction est une grandeur qui a été défini dans ce manuscrit pour ne pas induire de doutes dans l'esprit des lecteurs. En effet, dans cette expérience, excitation comme enregistrement sont des processus de champ lointain. Nous n'accédons donc qu'à une partie des modes seulement.

Dans les expériences de champ proche, tous les modes sont accessibles, et c'est donc la taille des modes qui peut être mesuré. Cela peut se faire par l'intermédiaire du calcul du rapport de participation inverse auquel la taille des modes est proportionnelle. Cette grandeur est elle-même proportionnelle à la variance spatiale de l'intensité [161, 162]. La définition peut être donnée [163] comme le moment d'ordre 2 de la densité de probabilité de la fonction d'onde (du champ électrique dans notre cas).

$$R^{-1} = \sum_r |\psi(\vec{r})|^4 \quad (3.8)$$

où  $R^{-1}$  est le rapport de participation inverse et  $\psi(\vec{r})$  est la fonction d'onde c'est-à-dire le champ électrique dans notre cas. Plus intuitivement,  $R^{-1}$  est une fonction qui va donner du poids aux régions dont la fonction d'onde est notablement différente de 0.

K. Seal et collaborateurs en 2006 ont étudié cette grandeur sur des films désordonnés semblables aux nôtres. Sur la figure 3.18(a), on peut voir la variance spatiale de l'intensité, inversement proportionnel à l'extension spatiale des modes. En abscisse est tracé l'écart à la percolation. Cette mesure indique que, précisément à la percolation, la localisation de modes s'affaiblit en comparaison des fractions surfaciques moyennes. Et lorsque que l'on s'éloigne encore plus loin, la variance diminue, ce qui implique que la taille des modes augmente. Le résultat que la localisation augmente autour de la percolation a été confirmée depuis par exemple dans la référence [164]. Dans notre cas, nous avons mesuré une augmentation de la distance d'interaction jusqu'à une fraction surfacique correspondant environ à celle de la percolation puis une diminution légère. La différence relevée provient certainement de la différence de caractère des modes sondés.

Dans l'article [157], les auteurs utilisent la corrélation spatiale pour étudier l'extension des modes de manière plus qualitative. Sur la figure 3.18(b), je représente leur principal résultat qui est la corrélation spatiale de l'intensité du champ en fonction d'une direction. La courbe obtenue autour de la percolation (la courbe en tiret) est fortement décroissante et ne présente pas de rebonds de corrélation comme les deux autres. Les auteurs attribuent cela à une plus forte localisation et une plus forte influence du désordre qui détruit la corrélation spatiale. La encore, leur bilan est de dire que les modes à percolation sont plus localisés. Mais ils vont plus loin, la présence d'une oscillation à basse et haute fraction surfacique de métal leur permet de déduire que ce sont les modes délocalisés qui dominent sur ces régimes de fraction surfacique. Au niveau de la percolation, ces corrélations sont détruites dû à une forte diffusion, et par déduction, les modes sont plus localisés.

Nos mesures viennent donc apporter une information nouvelle sur ces modes de surfaces. Plus précisément, la nature de notre montage a permis d'avoir une information spécifique sur les modes propagatifs, et le résultat est une preuve de l'existence de modes plus étendus que prévu qui se traduit par une augmentation de la longueur d'interaction, autour de la percolation.

Après avoir mené une étude fondamentale sur ces modes, en sachant que des modes étendues existent et sont accessibles de champ lointain, nous allons chercher à les utiliser. Pour ce faire, nous allons utiliser le contrôle de front d'onde pour agir sur les interférences plasmoniques. C'est le sujet du prochain chapitre.

---

## Focalisation sur un film désordonné métal-diélectrique

---

### Table des matières

4.1	La T.P.L. pour révéler les hot-spots . . . . .	<b>93</b>
4.1.1	Détail sur ce processus non-linéaire . . . . .	93
4.1.2	Exemple de T.P.L. sur un échantillon déterministe . . . . .	98
4.2	Montage . . . . .	<b>99</b>
4.2.1	Des montages pour manipuler les modes plasmoniques . . . . .	99
	Contrôle déterministe sur une structure connue . . . . .	99
	Contrôle par optimisation séquentielle sur un échantillon périodique . . . . .	102
4.2.2	Montage réalisé . . . . .	103
4.2.3	Stabilité du système . . . . .	105
4.3	Résultats de focalisation . . . . .	<b>106</b>
4.3.1	Influence de l'algorithme . . . . .	106
4.3.2	Efficacité de focalisation . . . . .	108
4.3.3	Une focalisation "spatiale" . . . . .	109
4.4	Utilisation du SNOM pour mesurer en champ proche . . . . .	<b>111</b>
4.4.1	Mesure de hot-spots . . . . .	111
4.4.2	Dérive mécanique . . . . .	112
4.4.3	Contrôle du front d'onde couplé au montage SNOM . . . . .	114

---



Dans ce chapitre, nous allons voir comment contrôler le champ proche d'un film désordonné métal-diélectrique. La volonté de pouvoir contrôler des structures sub- $\lambda$  de manière efficace est au centre de ce chapitre. Il a été montré expérimentalement qu'il est possible d'obtenir des spots sub- $\lambda$  grâce à la manipulation de front d'onde dans le plan focal d'un objectif au prix d'une faible efficacité [112]. L'opportunité offerte par les échantillons désordonnés métal-diélectriques est de pouvoir exploiter les hot-spots pour y concentrer l'énergie. Nous allons pour cela réaliser à la fois le contrôle et la mesure en champ lointain, et c'est par l'intermédiaire d'un signal à deux photons que nous allons mesurer un signal relatif au champ proche optique de ces structures.

## 4.1 La T.P.L. pour révéler les hot-spots

### 4.1.1 Détail sur ce processus non-linéaire

Dans ce chapitre, la base du montage précédent est reprise, en modifiant la source lumineuse et le capteur. Le changement de source lumineuse vers une source impulsionnelle est motivé par la possibilité d'exploiter des interactions non-linéaires, qui sont très largement utilisées lorsque l'on veut avoir des informations locales, lié à la structure d'un échantillon par exemple [165–167]. Nous montrerons ensuite que, dans notre cas, nous allons utiliser un signal à deux photons dont l'intensité est proportionnelle à la puissance 4 du champ proche électrique et à la densité d'état plasmonique.

Avant de décrire ce signal à deux photons, je vais rappeler les équations maitresses des phénomènes non-linéaires. Pour commencer, l'expression du déplacement électrique est :

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (4.1)$$

où  $\vec{P}$  est la polarisation induite par le matériau d'intérêt. Dans le cas classique d'une interaction linéaire, on peut écrire que les composantes  $i$  de la polarisation induite s'obtiennent avec :

$$P_i(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_{-\infty}^{+\infty} R_{ij}(t, t') E_j(\vec{r}, t') dt' \quad (4.2)$$

où  $R_{ij}$  est la fonction réponse du milieu. De cette formulation très générale, on ajoutant l'invariance par translation dans le temps (réponse du matériau à une excitation identique à  $t$  ou  $t + \Delta t$ ) et la causalité, on obtient :

$$P_i(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int_0^{+\infty} R_{ij}(\tau) E_j(\vec{r}, t - \tau) d\tau \quad (4.3)$$

et sa transformée de Fourier dans l'espace  $(\vec{r}, \omega)$  :

$$P_i(\vec{r}, \omega) = \varepsilon_0 \chi_{ij}(\omega) E_j(\vec{r}, \omega) \quad (4.4)$$

avec  $\chi_{ij}$  la susceptibilité linéaire, égale à la transformée de Fourier inverse de la fonction



réponse  $R_{ij}(\tau)$ . L'équation de propagation peut alors être écrite :

$$-k^2 \vec{E}(\vec{k}, \omega) + \vec{k}(\vec{k} \cdot \vec{E}(\vec{k}, \omega)) + \frac{\omega^2}{c^2} \vec{E}(\vec{k}, \omega) = -\mu_0 \omega^2 \vec{P}(\vec{k}, \omega), \quad (4.5)$$

qui permet un découplage en fonction des valeurs de  $\omega$ .

Dans le cas d'un milieu isotrope,  $\chi_{ij}(\omega)$  peut être remplacé par  $\chi(\omega)$ , et on peut réécrire l'équation d'onde comme :

$$[\Delta + k(\omega)^2] E_i(\vec{r}, \omega) = 0 \quad (4.6)$$

avec  $k^2(\omega) = \frac{\omega^2}{c^2}(1 + \chi(\omega))$ .

On voit donc que l'équation d'onde peut être résolue pour chaque valeur de  $\omega$ . On peut superposer les solutions dans le cas d'une excitation polychromatique.

Si par contre nous excitons la matière avec plus de puissance, ce qui est le cas avec un laser impulsif (puissance crête), la réponse du milieu ne va plus être linéaire. Cette réponse peut être développée (développement perturbatif) sur les différents ordres :

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}^{(1)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t) + \vec{P}^{(3)}(\vec{r}, t) + \dots \quad (4.7)$$

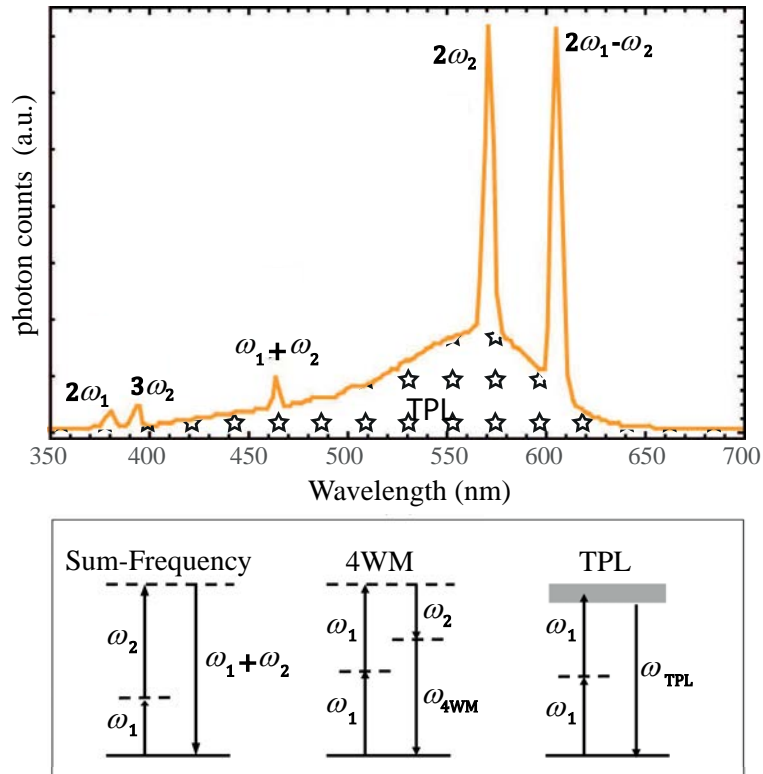
Je vais détailler le terme d'ordre deux  $\vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t)$ . On peut écrire ce terme comme :

$$P_i^{(2)}(\vec{r}, t) = \varepsilon_0 \int d\tau_1 \int d\tau_2 R_{ii_1 i_2}^{(2)}(\tau_1, \tau_2) E_{i_1}(\vec{r}, t - \tau_1) E_{i_2}(\vec{r}, t - \tau_2) \quad (4.8)$$

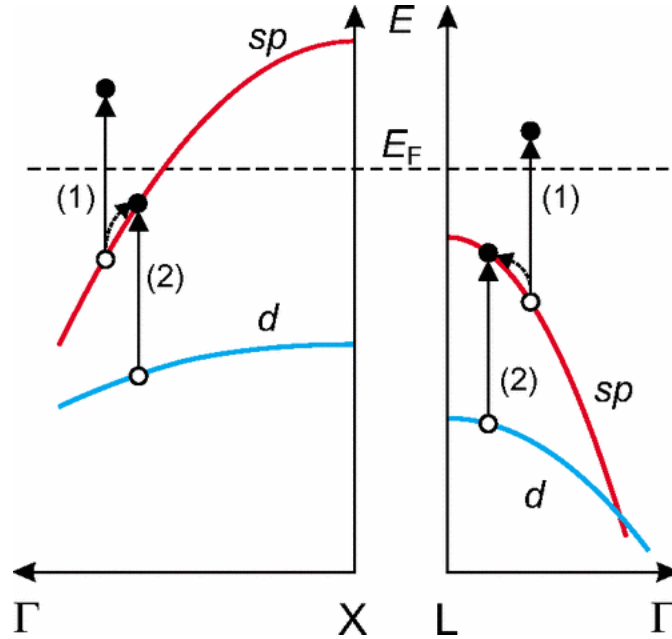
On voit à travers cette équation que la réponse non linéaire au temps  $t$  va dépendre de l'intervalle de temps avec l'excitation des champs  $E_{i_1}$  et  $E_{i_2}$ . La réponse  $R_{ii_1 i_2}^{(2)}(\tau_1, \tau_2)$ , tenseur d'ordre 3, est dépendante du matériau. Prenons par exemple une première excitation qui ferait monter un électron du matériau sur un premier niveau virtuel. Si le deuxième photon arrive plus rapidement que le temps de vie de ce niveau, l'électron sera excité vers un deuxième niveau. De manière simplifiée, le terme  $R_{ii_1 i_2}^{(2)}(\tau_1, \tau_2)$  dans ce cas vaudrait 0 si  $|\tau_1 - \tau_2| > \Delta t_{\text{désexcitation}}$  et 1 sinon. Et ainsi la réponse  $P_i^{(2)}(\vec{r}, t)$  serait proportionnel au produit des champs  $E_{i_1}$  et  $E_{i_2}$ . Pour que le terme  $R_{ii_1 i_2}^{(2)}(\tau_1, \tau_2)$  soit non nul, il faut aussi que durant le temps de désexcitation, un autre photon arrive au bon endroit sur la matière (localisation des phénomènes non-linéaires) et avec une probabilité non-nulle (grand nombre de photons par unité de surface et de temps). On touche du doigt le fait que ce processus non-linéaire permet une localisation forte et nécessite des champs intenses. Il existe différents processus non-linéaire à deux photons bien identifiés : addition de fréquences  $\omega_1 + \omega_2$ , doublage de fréquence  $2\omega_1, 2\omega_2$  (SHG), soustraction de fréquences  $\omega_1 - \omega_2, \dots$  etc

Sur des échantillons comme ceux présentés dans ce chapitre (particules de métal désordonnées), il a déjà été montré que l'on pouvait observer certains processus non linéaire comme la SHG par exemple [168, 169].

Un schéma tiré de [170] présenté figure 4.1 représente différentes interactions et leurs propriétés spectrales. On voit notamment les différents processus décrits ci-dessus : addition, soustraction de fréquences. On peut aussi voir la présence d'une photoémission très large bande représentée par la zone étoilée. Cette émission large bande est caracté-



**Figure 4.1** – Nonlinear response from a gold nanoantenna. Upper panel : typical spectrum obtained by irradiating the antenna with two infrared pulses of wavelengths 780 nm and 1140 nm. Sharp peaks, corresponding to different coherent nonlinear processes, can be observed on top of a broad incoherent TPL background. Lower panel : energy level description of different nonlinear processes, such as sum-frequency generation, singly degenerate four-wave mixing and two photon excited luminescence. The dashed lines indicate virtual excited states while the shaded area in the TPL scheme represents the continuum of interband states. Tiré de [170]



**Figure 4.2** – Two-photon-induced excitation of a 3d hole in gold, after [178]. The first photon (1) induces an indirect  $sp \rightarrow sp$  intraband transition. Then, absorption of the second photon (2) creates a hole in the d band by exciting an electron to recombine with the previously created sp hole. Tiré de [175]

ristique d'un phénomène à deux photons particulier : le processus T.P.L (Two Photon Luminescence ou luminescence à deux photons). Ce phénomène a été rapporté pour divers métaux en 1986 [171] puis détaillé pour l'or en 2003 [172], et utilisé et redétaillé depuis [40,111,170,173–177]. On peut voir sur la figure 4.2 le processus plus en détail. La première étape est l'excitation d'un électron de la bande de conduction  $sp$  qui va laisser un trou. La deuxième étape est l'excitation d'un électron de la bande  $d$  vers la bande de conduction  $sp$  qui va se recombiner avec le trou. Le trou ainsi formé sur la bande  $d$  sera amené à se recombiner avec un électron de la bande  $sp$ . De cette recombinaison proviendra l'émission large bande du processus TPL.

Cette technique, comme les autres techniques d'optique non linéaire, permet d'avoir une information très locale sur la structure de champ proche optique des échantillons. Pour une mesure linéaire, nous avons vu au chapitre précédent qu'il est difficile de faire une mesure avec la résolution liée au système optique en lui-même. Une explication partielle liée à nos échantillons désordonnés peut être donnée par le fait que les phénomènes de diffusion engendrent un bruit de mesure qui se retrouve sur l'image optique. Il est difficile de distinguer le signal local venant de l'échantillon plutôt que celui d'une diffusion ailleurs dans le système optique par exemple. Dans le cas non-linéaire, nous pouvons nous affranchir de ce problème car nous savons que le signal non-linéaire sera généré spécifiquement sur la surface de l'échantillon et de manière très localisé. La mesure de ce signal sera donc moins perturbée par le bruit optique du reste du système.

On peut décrire le processus T.P.L. [176] comme étant un processus incohérent d'émission composé d'une absorption à deux photons suivie d'une décroissance non-radiative puis d'une recombinaison radiative. Pour le décrire, on peut donc calculer la puissance

absorbée  $\mathcal{P}_{abs}(t)$  [170] :

$$\mathcal{P}_{abs} = - \int_V < \vec{j}(\vec{r}, t) \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) > dV \quad (4.9)$$

où  $<..>$  représente une moyenne dans le temps et  $\vec{j} = \partial \vec{P} / \partial t$  la densité de courant de polarisation. En utilisant les notations complexes du champ électrique et une décomposition harmonique, on peut réécrire cette équation comme suit :

$$\mathcal{P}_{abs}(\omega) = -\frac{1}{2} \int_V \text{Re}[< \vec{j}(\vec{r}, \omega) \cdot \vec{E}^*(\vec{r}, \omega) >] dV \quad (4.10)$$

Nous avons vu à l'équation 4.7 que plusieurs termes vont contribuer à cette équation :

$$\mathcal{P}_{abs} = \mathcal{P}_{abs}^{(1)} + \mathcal{P}_{abs}^{(2)} + \mathcal{P}_{abs}^{(3)} + .. \quad (4.11)$$

Le terme  $\mathcal{P}_{abs}^{(1)}$  est la description de l'absorption linéaire, il est régit par  $\chi^{(1)}$  :

$$\mathcal{P}_{abs}^{(1)}(\omega) = \frac{\omega}{2} \int_V \text{Im}[\chi^{(1)}(\omega)] \vec{E}(\vec{r}, \omega) \vec{E}^*(\vec{r}, \omega) dV \quad (4.12)$$

Le terme lié au  $\chi^{(2)}$  est un terme qui oscille à  $2\omega$  ou à la fréquence nulle. Il ne jouera pas de rôle dans la puissance absorbée,  $\mathcal{P}_{abs}^{(2)} = 0$ . Il faut aller au développement à l'ordre suivant pour voir l'absorption à deux photons.

$$\mathcal{P}_{abs}^{(3)} = \frac{\omega}{2} \int_V \text{Im}[\chi^{(3)}] \vec{E}_1 \vec{E}_1^* \vec{E}_2 \vec{E}_2^* dV \quad (4.13)$$

Pour plus de clarté, je n'ai pas précisé l'argument  $(\vec{r}, \omega)$ . Si l'on considère une seule onde plane comme onde incidente, et un matériau isotrope, cette expression se réduit à :

$$\mathcal{P}_{abs}^{(3)} \propto \text{Im}[\chi^{(3)}] | \vec{E} |^4 \quad (4.14)$$

On voit donc que le signal T.P.L. est proportionnel au carré de l'intensité. Puisque les hot-spots présents sur la surface sont des zones de champ particulièrement intenses, ce signal est particulièrement efficace pour les révéler. On peut aussi faire le calcul de l'intensité T.P.L. en intégrant la notion de densité locale d'état optique, en prenant en compte un champ incident  $\vec{E}_0$ . Je propose donc le calcul suivant pour exprimer l'intensité T.P.L. mesurée.

Pour commencer, il a été montré que la puissance rayonnée au dessus d'un échantillon par un dipôle placé en  $\vec{r}$  dans le plan moyen de l'échantillon peut être donnée par [179] :

$$\delta \mathcal{P} = P_0^2 \pi^2 \omega_0^2 \rho_{||}(\vec{r}, \omega_0) \quad (4.15)$$

où  $P_0$  est l'amplitude du dipôle qui oscille à la fréquence  $\omega_0$ , placé en  $\vec{r}$ ,  $\rho_{||}(\vec{r}, \omega_0)$  est la densité d'état locale plasmonique du système.

La puissance  $\delta \mathcal{P}$  peut aussi être écrite comme la puissance provenant d'un volume

élémentaire  $\delta\vec{r}$  :

$$\delta\mathcal{P} = A\chi^2(\omega_0) |\vec{E}(\vec{r}, \omega_0)\delta\vec{r}|^2 \quad (4.16)$$

où A est une constante réelle. En utilisant la relation

$$\vec{P}_0(\vec{r}, \omega_0) = \delta\vec{r}\chi(\omega_0)\vec{E}_0(\vec{r}, \omega_0) \quad (4.17)$$

où  $\chi(\omega_0)$  est la susceptibilité du métal, et en identifiant les équations 4.15 et 4.16, on peut écrire que :

$$\vec{E}^2(\vec{r}, \omega_0) = A^{-1}\pi^2\omega_0^2 |\vec{E}_0(\vec{r}, \omega_0)|^2 \rho_{||}(\vec{r}, \omega_0) \quad (4.18)$$

Nous venons d'établir l'expression du module du champ électrique en un point. Or, le processus T.P.L. est composé d'une absorption à deux photons et nous avons vu à l'équation 4.13 que la puissance absorbée à deux photons est proportionnelle au module du champ à la puissance 4. En introduisant un coefficient d'efficacité d'absorption  $\eta_{abs}(\omega_0)$  définit par :

$$\delta\mathcal{P}_{abs}^{(3)} = \eta_{abs}(\omega_0) |\vec{E}(\vec{r}, \omega_0)|^4 \quad (4.19)$$

nous pouvons écrire l'expression de la puissance absorbée sur un volume  $\delta\vec{r}$  à deux photons :

$$\delta\mathcal{P}_{abs}(\vec{r}, \omega_0) = \eta_{abs}(\omega_0)A^{-2}\pi^4\omega_0^4 |\vec{E}_0(\vec{r}, \omega_0)|^4 \rho_{||}(\vec{r}, \omega_0)^2 \quad (4.20)$$

Enfin, l'émission T.P.L. se fait selon une émission incohérente large bande comme on peut le voir sur la figure 4.1. J'associe un coefficient d'efficacité  $\eta_{emission}(\omega)$  pour représenter l'efficacité quantique du processus de relaxation et de réémission à la fréquence  $\omega$ . Cela donne donc, dans le plan moyen de l'échantillon à la position  $\vec{r}$  :

$$\delta\mathcal{P}_{TPL}(\vec{r}) = \int \eta_{emission}(\omega)\delta\mathcal{P}_{abs}(\vec{r}, \omega)d\omega \quad (4.21)$$

Soit :

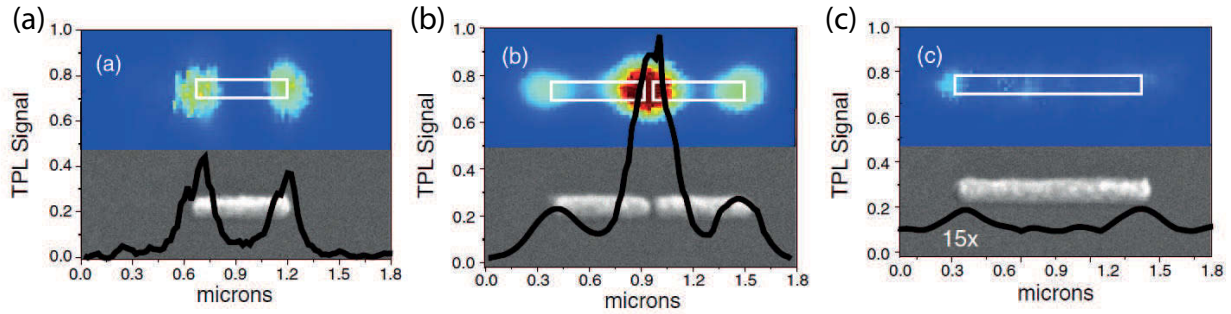
$$\delta\mathcal{P}_{TPL}(\vec{r}) = \eta_{abs}(\omega_0)A^{-2}\pi^4\omega_0^4 |\vec{E}_0(\vec{r}, \omega_0)|^4 \rho_{||}(\vec{r}, \omega_0)^2 \int \eta_{emission}(\omega)d\omega \quad (4.22)$$

Le signal détecté en un pixel donné  $i$  de la caméra dans le plan focal image de l'échantillon, qui correspond à l'intensité T.P.L. en  $\vec{r}$ , est donc proportionnel au carré de l'intensité et à la densité d'état local plasmonique au carré.

Concernant les efficacités  $\eta_{abs}(\omega_0)$  et  $\eta_{emission}(\omega)$  du processus, il a été montré que sur l'or, pour des impulsions de moins d'une pico-seconde, qu'elles sont constantes et ne dépendent pas de la durée de l'impulsion [175]. Dans notre expérience, la durée d'impulsion étant bien en-dessous d'une picoseconde, nous considérerons que l'efficacité globale est constante malgré parfois un léger re-réglage de notre cavité laser (qui peut changer la durée de l'impulsion de quelque dizaine de femtosecondes, c'est-à-dire de l'ordre de 10%).

### 4.1.2 Exemple de T.P.L. sur un échantillon déterministe

Je présente ici des résultats expérimentaux sur des nano-antennes déterministes obtenus par Ghenuche et al. en 2008. Ils ont utilisé une mesure T.P.L. pour imager des nano-



**Figure 4.3** – TPL scans recorded on three different gold antennas and their respective scanning electron micrographs. (a) 500 nm bar, (b) coupled 500 nm antennas, and (c) 1  $\mu\text{m}$  bar. All measurements were performed at 730 nm under the same incident laser power. Tiré de [173]

bâtonnets d’or. Cette expérience est une expérience référence car l’échantillon est simple et sa fabrication est bien maîtrisée par lithographie à faisceau d’électron. Plus précisément, ils ont utilisés trois échantillons distincts :

1. un bâtonnet de 500nm de long (figure 4.3 (a))
2. deux bâtonnets de 500nm séparé par une distance de  $40 \pm 10$  nm (figure 4.3 (b))
3. un bâtonnet de 1 $\mu\text{m}$  de long (figure 4.3 (c))

Ils ont ensuite éclairé ces bâtonnets avec un laser impulsif de 150fs à 730nm. Cette longueur d’onde a été choisie car c’est la longueur d’onde de résonance du gap de l’échantillon 2. Elle n’est pas non plus très loin de la résonance du bâtonnet de 500nm (710nm). Après avoir filtré la longueur d’onde d’excitation pour ne garder que le signal T.P.L., ils obtiennent les images présentées sur la figure 4.3.

On voit donc sur la figure 4.3 (b) que le mode associé au gap est excité et montre un signal maximal. Les auteurs ont ensuite étudié la dépendance en puissance du champ par le calcul numérique. Les résultats sont présentés sur la figure 4.4 et l’on voit qu’en prenant en compte la diffraction (par la convolution d’un profil gaussien de 200nm, qui est la résolution de leur système), ils obtiennent une très bonne correspondance entre la théorie (figure 4.4(c)) et expérience (figure 4.3). Cela apporte donc un indice fort en faveur de la dépendance de la T.P.L. au champ à la puissance 4.

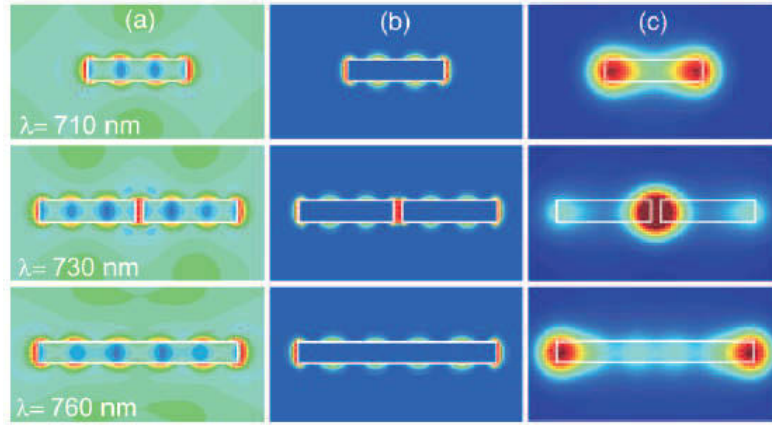
## 4.2 Montage

### 4.2.1 Des montages pour manipuler les modes plasmoniques

Différentes expériences ont été menées pour contrôler les modes plasmoniques de systèmes métal-diélectriques. Je vais présenter deux idées différentes, la première repose sur un contrôle déterministe et la seconde repose sur une optimisation séquentielle.

#### Contrôle déterministe sur une structure connue

Je vais me baser sur les travaux de G.Volpe [111,180]. (voir aussi [113]). Prenons une structure plasmonique composée d’une distribution spatiale de métal quelconque mais



**Figure 4.4** – Distribution of (a) the local field  $|E|$  and (b)  $|E|^4$  computed in the half-plane of the three types of antennas at their respective resonance wavelength. (c) is obtained by convoluting the  $|E|^4$  maps with a 200 nm waist 2D Gaussian profile and integrating over the third dimension. Tiré de [173]

connue. Il est possible d'écrire que le champ électrique sur la surface de l'échantillon est relié au champ en entrée par :

$$\vec{E}_{sortie} = F \vec{E}_{entrée} \quad (4.23)$$

où  $F$  est la matrice linéaire de réponse du système. Elle doit vérifier les équations de Maxwell pour le système. En discrétisant le domaine de volume  $V$  par  $N$  éléments identiques sub- $\lambda$ , de volume  $V$ , on peut écrire que le champ en un point  $\vec{r}_i$  du système peut être écrit comme [180]

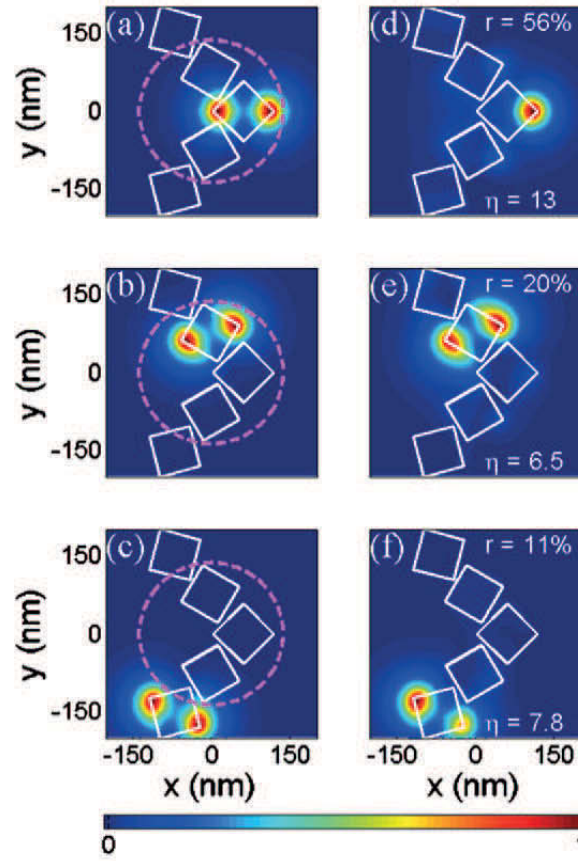
$$\vec{E}_{sortie}(\vec{r}_i) = \vec{E}_{entrée}(\vec{r}_i) + \chi \frac{V}{N} \sum_{j=1}^N G(\vec{r}_i, \vec{r}_j) \vec{E}_{sortie}(\vec{r}_j) \quad (4.24)$$

où  $\chi = \frac{\varepsilon_{m\acute{e}tal}(\omega) - \varepsilon_{m\acute{e}lieu}}{4\pi}$  est la susceptibilité d'une particule métalliques,  $\varepsilon_{m\acute{e}tal}(\omega)$  et  $\varepsilon_{m\acute{e}lieu}$  sont les fonctions diélectriques du métal et de l'environnement et  $G(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = G_0(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + G_{surf}(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$  est le tenseur de Green décomposé en un terme de propagation en espace libre et un terme dû à la réflexion par la surface [181] sur le modèle du calcul par le dipôle image (voir Jackson1998). Cette équation peut se mettre sous forme matricielle (voir détail dans [180]) :

$$\vec{E}_{entrée} = M \vec{E}_{sortie} \quad (4.25)$$

Nous en arrivons donc à la possibilité de contrôler l'intensité sur l'échantillon par la connaissance du champ à envoyer en entrée par le calcul de  $\vec{E}_{entrée}$  grâce à l'équation 4.25. Mais la solution ainsi trouvée ne correspond pas forcément à une solution physique (réalisable). Pour être certain que la solution soit physique, les auteurs ont introduit dans leurs équations une contrainte pour s'en assurer : en partant du principe que le champ en entrée provient d'un faisceau laser, ils décomposent  $\vec{E}_{entrée}$  sur la base de Gauss-Hermite (qui est une base sur laquelle un faisceau laser gaussien peut naturellement se décomposer). Ainsi, ils s'assurent que les solutions sont réalisables. En pratique, seul les 7 premiers vecteurs propres de la base ont été utilisés.

Le fait d'introduire cette contrainte diminue la précision de la reconstruction du pattern

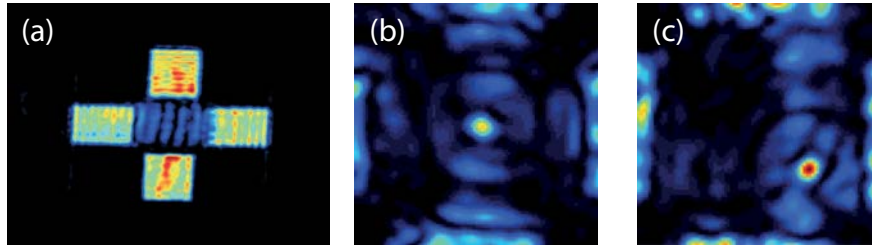


**Figure 4.5** – DOPTI sub- $\lambda$  control. (a)–(c) Normalized electric near-field intensities for three cases of desired control at 560 nm. The pink dashed circle depicts the diffraction limit. (d)–(f) Normalized reconstructed electric nearfield intensities calculated from the three intended output nearfield patterns in (a)–(c). Errors and efficiencies are reported. The near-field intensities were calculated 20 nm above the pads [11]. Tiré de [180]

attendu mais ils ont pu montrer que le contrôle plasmonique était réalisable depuis le champ lointain malgré tout. Je présente figure 4.5 sur la colonne de gauche les distributions de champs désirées et dans la colonne de droite le champ obtenu sur leur structure (par simulation). Nous pouvons voir que sur la deuxième ligne, la distribution désiré et obtenue est en très bon accord. Par contre, nous constatons sur la première ligne que seul un des spots ressort au lieu des deux désirés et sur la troisième ligne que le ratio des intensités n'est pas tout à fait respecté. Néanmoins, même si l'accord entre la figure de champ désirée et obtenue n'est pas parfait, il donne des résultats très intéressants puisqu'un contrôle des modes plasmoniques est effectué à partir d'un contrôle en champ lointain. Leur échantillon est composé d'un substrat de verre sur lequel sont déposés des petits pavés d'or, ce qui pourrait dans une certaine mesure être un équivalent de nos films à faible fraction surfacique. Mais dans notre cas, nous ne maîtrisons pas la répartition spatiale des îlots d'or. Leur méthode s'applique exclusivement aux systèmes dont la topographie est connue.

Je vais maintenant présenter une expérience dans laquelle les auteurs ne se servent pas de la connaissance à priori de leur structure.





**Figure 4.6** – (a) Amplitude projection for uniform phase profile. [...] bright rectangles are illuminated (amplitude=1) SPP launching areas. SPPs are observed in the dark (amplitude=0) central SPP arena. SLM projected on the 450 nm hole array : SPPs launched toward the central SPP arena. Tiré de [114] (b-c) Dynamic focusing of SPPs. (b) Relative phases of the superpixels are optimized to focus SPPs at the centre of the SPP arena. The intensity in the target spot is purely plasmonic and 20 times higher than the average background of an unstructured plasmonic wavefront. The focus size is diffraction limited by the detecting optics. (c) Demonstration of SPP focusing on freely chosen targets in the SPP arena. Tiré de [114]

### Contrôle par optimisation séquentielle sur un échantillon périodique

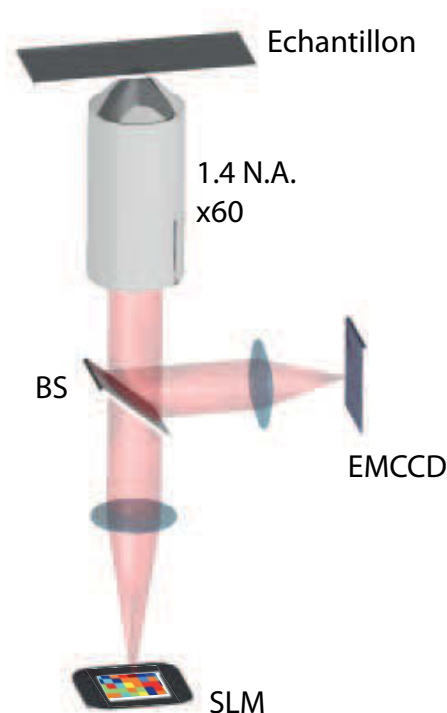
B. Gjonaj et ses collaborateurs ont réalisé une expérience de contrôle [114] qui a eu lieu sur une grille d'or composé de trous de 177nm de large avec une période de 450nm. Le but est de manipuler des plasmons propagatifs, avec une excitation champ lointain. Les trous de cette grille vont se comporter comme des coupleurs champ proche/champ lointain, ils réussissent ainsi à coupler les plasmons avec une excitation en champ lointain. Pour se faire, quatre zones sont illuminées autour d'une zone centrale qui n'est pas excitée (cf figure 4.6(a)). De plus, la phase de ces quatre zones éclairées est contrôlée grâce à l'utilisation d'un SLM. La phase du champ incident est modifiée et les plasmons peuvent interférer de façon constructive à un endroit désiré dans la zone centrale non éclairée (figure 4.6(b et c)). Les quatre zones éclairées jouent le rôle de lanceur de plasmons. Il est possible de focaliser au centre, mais aussi dans les coins. En comparant les figures 4.6(b et c), on voit que la focalisation ne se fait pas avec le même facteur d'amplification dans les deux zones. Pour trouver la phase du faisceau en entrée, ils utilisent un algorithme itératif qui va maximiser le signal optique de leur cible en changeant la phase du signal en entrée.

Cette expérience prouve donc là encore qu'il est possible de contrôler une propagation plasmonique depuis le champ lointain. Et cette fois, le système est proche d'un film d'or continu (on peut calculer la fraction surfacique d'or dans leur expérience qui est de 85% environ).

Nous venons de voir à travers ces deux exemples qu'il est possible de contrôler en champ lointain des structures plasmoniques à faible et forte fraction surfacique.

Dans notre cas, nous souhaitons étudier le contrôle plasmonique sur nos films désordonnés. Cela présente plusieurs avantages :

- Ces films désordonnés peuvent être excités sur un large domaine de longueur d'onde,
- la localisation spatiale des hot-spots, en dehors toute considération de contrôle, est fortement sub- $\lambda$  ce qui n'a pas été démontrée dans les expériences précédemment



**Figure 4.7** – Schéma du montage optique. Le plan du SLM est conjugué avec la surface de l'échantillon grâce à un microscope inversé puis le plan de l'échantillon est lui-même conjugué avec une EMCCD par réflexion.

citées.

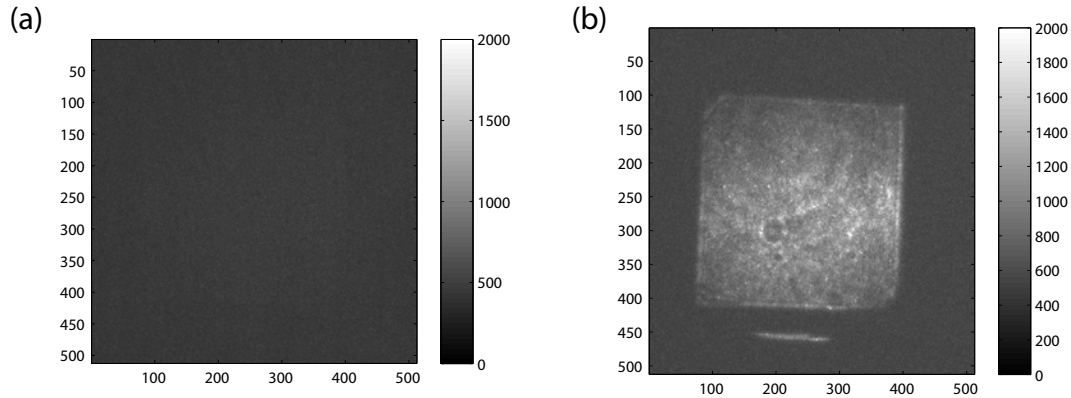
Pour ce faire, j'ai développé une technique à la fois basée sur la T.P.L. et sur le contrôle de front d'onde.

#### 4.2.2 Montage réalisé

La volonté de pouvoir identifier une focalisation (les hot-spots) en ayant accès aux modes plasmoniques nous ont amené à utiliser le signal T.P.L. pour réaliser cette expérience. En effet, nous avons vu que ce signal est sensible au champ électrique au niveau de la surface de l'échantillon et particulièrement adapté pour révéler les zones de champ intense puisque sensible à la puissance quatre du champ électrique.

Par rapport au montage du chapitre précédent, nous avons modifié la source laser et le moyen de détection. Le nouveau montage est représenté sur la figure 4.7

Une source impulsionnelle, composé d'un Verdi V10 capable de générer une sortie laser continue de 10W à la longueur d'onde de 532 nm délivre un faisceau qui est injecté dans un Mira 900 capable de travailler en continu ou en mode impulsionnel. Les impulsions peuvent aller de 100 à 200 fs environ. La durée des impulsions se situent entre 150 et 200fs. La puissance de sortie nominale est de 1,2W en mode impulsionnel à 792nm. Néanmoins, pour faire travailler dans des conditions plus favorables pour le laser, nous l'avons parfois utilisé à une puissance moindre. La puissance est de toute manière limitée au cours du trajet dans le système optique par des densités pour protéger le SLM qui n'est pas conçu pour des fortes puissances. Nous nous sommes limités à 100mW environ à l'entrée du SLM pour une surface d'un  $cm^2$  environ.



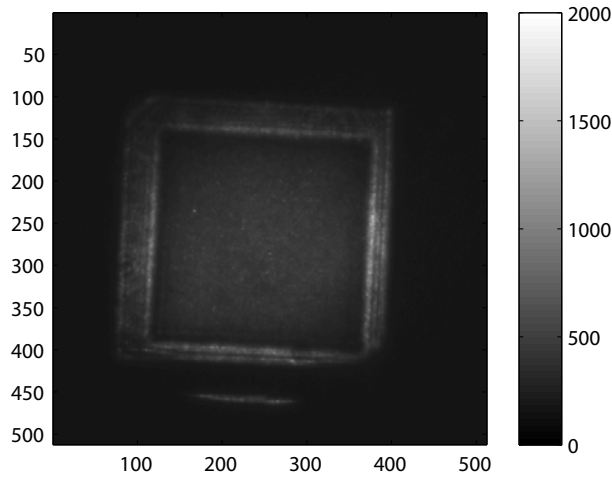
**Figure 4.8** – (a) image de la surface enregistrée en mode continu, il n'y a aucun signal car le filtre passe-bas enlève la composante du laser (b) en mode impulsionnel, le signal visible correspond au signal T.P.L. Temps d'acquisition : 1,2s , gain=280

Nous avons aussi modifié la voie de détection par rapport au montage du chapitre précédent. Cette fois, l'image de la surface de l'échantillon est envoyée sur une EMCCD Andor iXon+ pour pouvoir détecter le signal non linéaire. Les premiers tests ont en effet montrés qu'avec une CCD et une CMOS, le signal était trop faible pour être observé. Pour ne garder que le signal T.P.L., nous utilisons un filtre passe-bas Semrock FF720-SDi01. Sa fréquence de coupure est à 720nm, ce qui nous permet d'éliminer la lumière laser source et de ne garder que la lumière générée par effet non-linéaire.

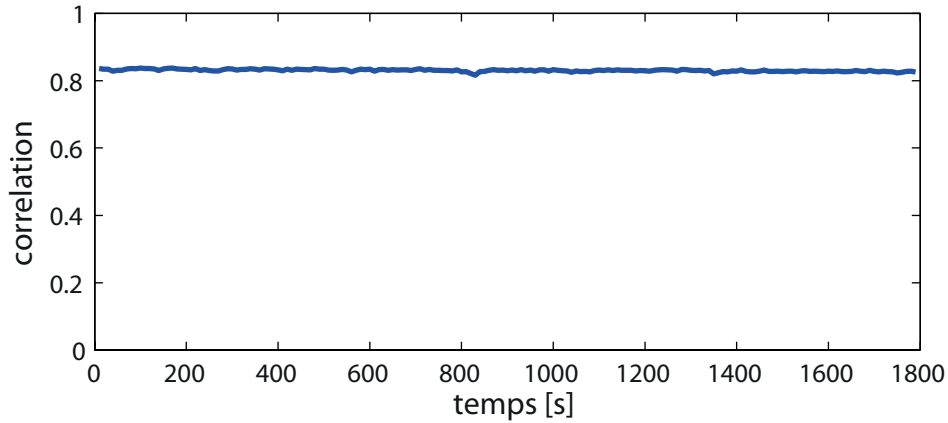
Avec ces deux éléments modifiés, il est maintenant possible de visualiser le signal T.P.L. qui provient de la surface de l'échantillon. Sur la figure 4.8(a), on peut voir le signal enregistrée par la caméra EMCCD quand le laser est en mode continu. On voit une image composé du bruit optique, il n'y a pas de signal non-linéaire. Sur la figure 4.8(b), on voit apparaître des structures optiques lorsque le laser est en mode impulsionnel, dus au signal T.P.L. généré par la surface. On voit donc clairement la différence de signal quand le laser est mode-locké.

Je vais maintenant présenter sur la figure 4.9 le résultat de la moyenne de 500 images enregistrées après avoir envoyé 500 motifs aléatoires, avec un regroupement de 2x2 pixels sur le SLM. Après le regroupement, il est donc composé de 128x128 macro-pixels. L'intensité moyenne (en unité arbitraire) mesurée sur la zone extérieure à la zone active du SLM est de 180 u.a., elle est de 450 u.a. sur la zone intérieur et de 480 u.a. sur la zone métallique du pourtour du SLM. L'intensité T.P.L. est plus importante au niveau de l'image des bordures du SLM, car il n'y a quasiment pas de diffraction sur cette zone. Alors que le regroupement de 2x2 pixels, qui est de taille équivalente à la limite de diffraction crée un masque de diffraction qui va engendrer une fuite d'énergie entre le SLM et la surface de l'échantillon. Ainsi la puissance incidente est plus faible pour un macro-pixel central que pour les bordures du SLM.

Nous allons maintenant pouvoir utiliser ce signal pour étudier les structures optiques sous un jour nouveau. Ce mode d'étude est hybride car l'excitation se fait en champ lointain, la détection aussi, mais le signal est un signal de champ proche.



**Figure 4.9** – Image moyenne obtenue sur 500 images enregistrées à partir de 500 motifs d’excitations aléatoires, binning 2x2, temps d’acquisition : 0,4s , gain=280



**Figure 4.10** – Mesure de corrélation par rapport à la première image mesurée pendant 30min

### 4.2.3 Stabilité du système

Comme tout système optique, nous pouvons caractériser la stabilité optique. Ici, le bruit ne vient pas seulement de la caméra mais aussi de notre montage : la stabilité du laser, la stabilité du SLM, le mouvement mécanique de dérive du microscope. Le test de stabilité est le suivant : un motif est envoyé sur le SLM. Puis, à partir de  $N$  mesures à la caméra EMCCD, je calcule la corrélation entre la première image et la  $n^{\text{ième}}$  image,  $n \in [1; N]$ . Le résultat de cette mesure est présentée figure 4.10. On voit que la valeur de la corrélation est constante (variation de 1% entre le début et la fin). Mais la valeur n’est pas 1, comme ce que l’on devrait obtenir dans le cas idéal. En admettant que le bruit est un bruit aléatoire, le signal mesuré peut s’écrire comme :

$$S_{\text{mesuré}} = S_{\text{idéal}} + \delta \quad (4.26)$$

où  $S_{\text{mesuré}}$  est le signal mesuré par la caméra EMCCD,  $S_{\text{idéal}}$  est le signal qui serait mesuré par la caméra EMCCD si le système était parfait,  $\delta$  est le bruit tel que  $\langle \delta \rangle_t = 0$  et

$var(\delta) = \sigma^2$  avec  $\sigma$  l'écart-type du bruit. En modélisant cette hypothèse, j'ai recherché la valeur de  $\sigma$  compatible avec la valeur mesurée de la corrélation (0,83). Cela donne un bruit de 10%.

### 4.3 Résultats de focalisation

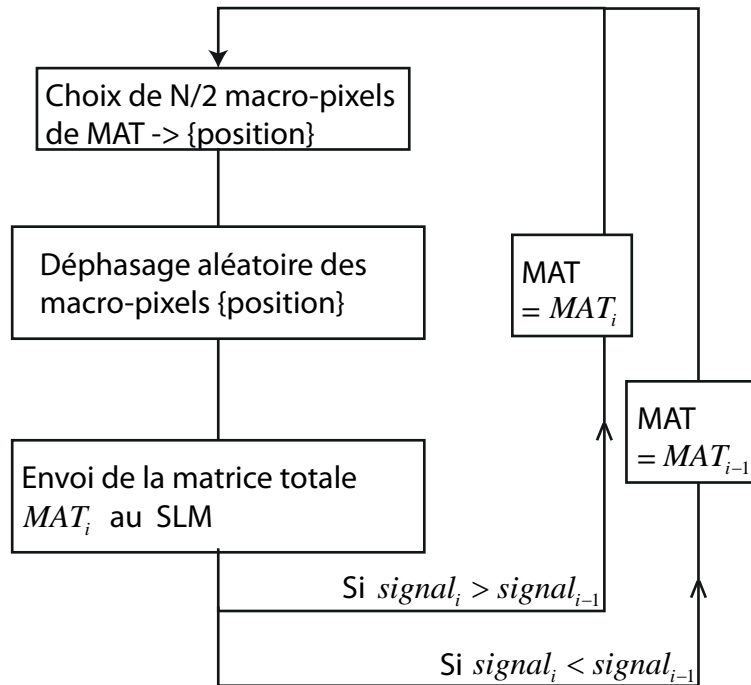
Nous avons vu jusqu'à présent que l'avantage de la T.P.L. est la possibilité de révéler le champ proche, et en particulier les hot-spots. Nous allons en tirer profit pour essayer de manipuler le front d'onde afin d'optimiser des hot-spots. Cette manipulation peut se faire grâce au SLM. Contrairement au chapitre précédent, où le SLM était utilisé sans rétroaction, nous allons cette fois l'utiliser en lien étroit avec la mesure d'intensité d'une zone cible.

#### 4.3.1 Influence de l'algorithme

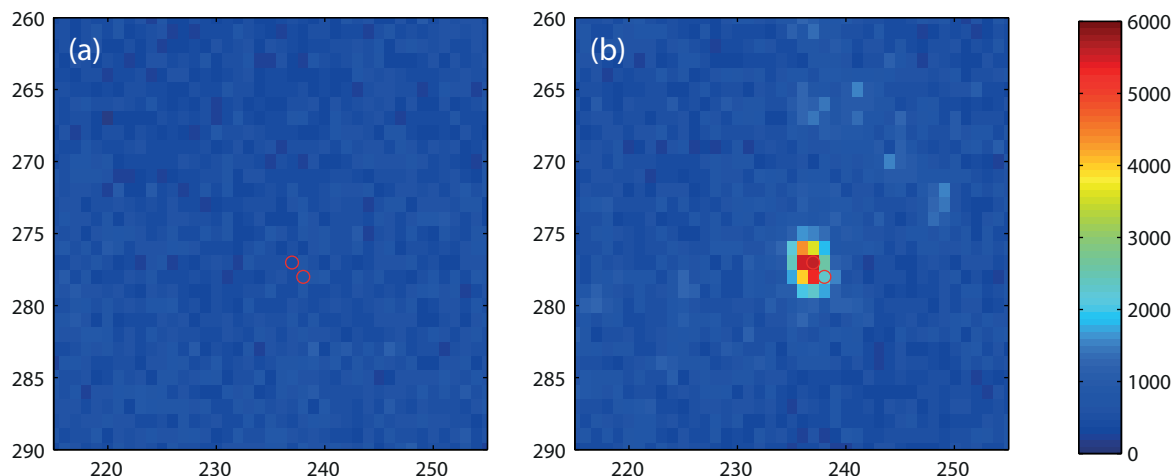
J'ai utilisé deux types d'algorithmes simples :

- Algorithme séquentiel à n phases
- Algorithme pseudo aléatoire

L'algorithme séquentiel à n phases a déjà été présenté au chapitre 2 (voir figure 2.21 où est décrit le schéma d'optimisation pour  $n=6$ ). J'ai aussi testé l'algorithme pseudo aléatoire pour sa capacité à être efficace même en situation de bruit [81]. Cette dernière méthode est résumée par le diagramme suivant :



Le processus consiste à partir de la matrice de référence MAT, puis de choisir aléatoirement la moitié des pixels. On procède alors à un déphasage aléatoire  $\Delta\Phi_i$  de chacun de ces pixels  $i$ . En envoyant sur le SLM la nouvelle matrice ainsi créée, on mesure l'intensité au niveau de la cible. Si elle est supérieure à celle mesurée précédemment, on va alors



**Figure 4.11** – Image prise (a) avant et (b) après l'optimisation par le processus pseudo-aléatoire. Les ronds rouges indiquent les coins haut-gauches et bas-droits de la zone de 2x2 pixels qui a été optimisée

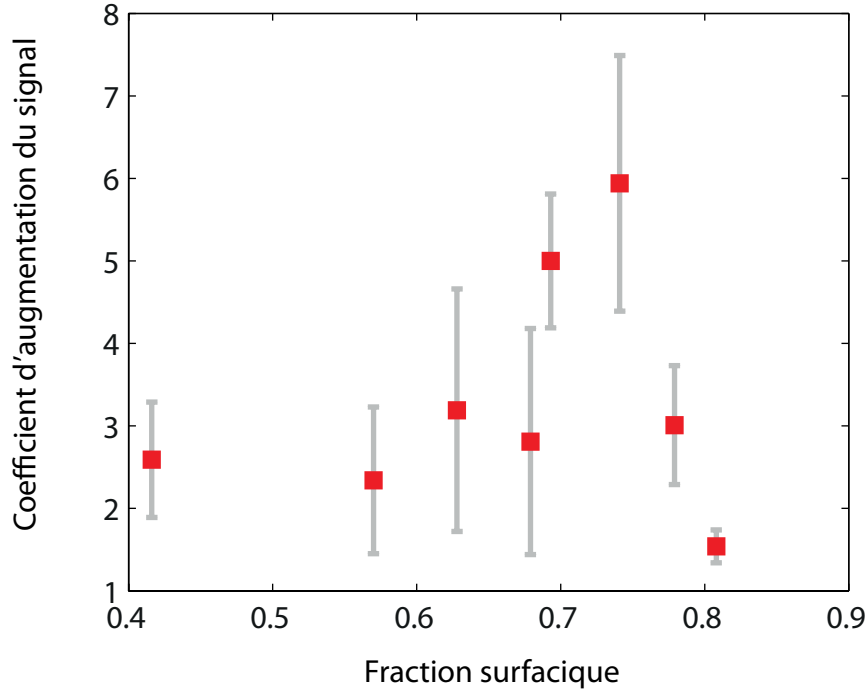
considérer que cette dernière matrice est la nouvelle matrice de référence MAT. On va pouvoir reboucler le processus en choisissant la moitié de ses pixels, etc... Autrement, on rejette cette matrice et on reprend le processus de modification avec la matrice MAT. Changer la moitié du motif de phase permet de modifier plus de modes que si l'on changeait un seul pixel, ce qui est à la base de son efficacité en cas de bruit. Mais ce modèle montre aussi ses faiblesses du côté de la convergence. Il est rapidement efficace mais il ne converge que très difficilement vers la valeur optimale.

Pour comparer les deux processus d'optimisations, j'ai réalisé sept optimisations sur le même point. Je présente sur la figure 4.11 le résultat d'une optimisation. Plus précisément, en (a) nous pouvons voir une image EMCCD avant optimisation et en (b) l'optimisation réalisé dans un carré de 2x2 pixels repérable par les ronds rouges sur la figure.

Pour chacun des deux sets d'optimisation (un pour la méthode à 6 phases, un pour la méthode pseudo-aléatoire), j'ai mesuré la moyenne de l'augmentation du signal et l'écart-type.

Pour les deux processus, on constate une augmentation du signal. J'ai calculé une augmentation de 3,3 pour la méthode à 6 phases et 4,3 pour la pseudo-aléatoire. Il est aussi très important de connaître la robustesse de l'optimisation (c'est-à-dire savoir si deux optimisations en un même point redonnent la même augmentation du signal). Cette information est apportée par l'écart-type. Pour la méthode des 6 phases, j'ai obtenu un écart-type de 0,9 et pour la méthode pseudo-aléatoire, j'ai obtenu un écart-type de 2,5 (soit 57% du signal).

En conclusion, l'utilisation de la méthode pseudo-aléatoire est intéressante pour exploiter au maximum l'optimisation. Par contre, si l'objectif d'une expérience est la régularité des mesures et la possibilité de les comparer entre elles, il vaut mieux utiliser la méthode des 6 phases.



**Figure 4.12** – Mesure du coefficient d’augmentation du signal de la zone cible en fonction de la fraction surfacique. L’optimisation est réalisée avec 500 itérations en tout. Et ceci pour plusieurs points différents pour chaque fraction surfacique.

### 4.3.2 Efficacité de focalisation

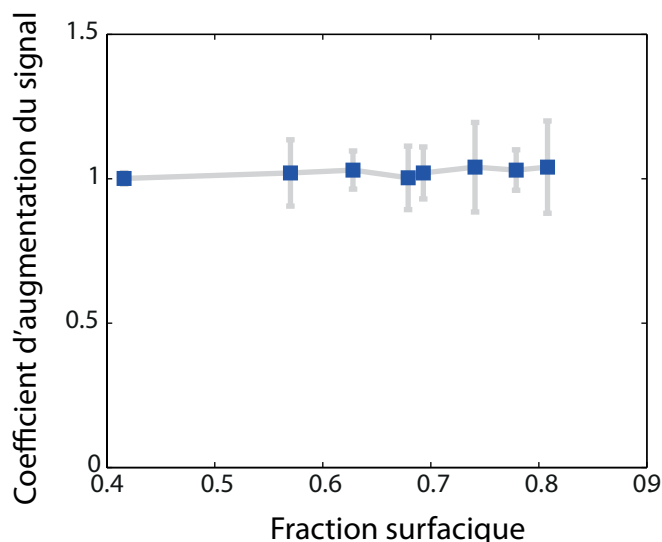
Pour un échantillon d’or, nous avons vu au chapitre précédent que les modes les plus étendus se trouvent lorsque la valeur de fraction surfacique est autour de 0,6. Nous souhaitons ici savoir si le contrôle de ces modes étendus permet de focaliser sub- $\lambda$  sur les échantillons à l’intérieur d’une zone désirée.

Pour ce faire, le protocole est de focaliser sur cinq points différents pour chaque fraction surfacique. Pour pouvoir comparer les différentes augmentations, il faut utiliser un algorithme d’optimisation robuste. Je vais donc utiliser l’optimisation à six phases. La procédure d’optimisation se fait en optimisant l’intensité d’une zone de  $2 \times 2 \text{ pixels}^2$ . Sur l’EMCCD, chaque pixel du SLM représente 260nm (inférieur à la résolution optique). Une zone de  $2 \times 2 \text{ pixels}^2$  est équivalente à une zone de  $520 \times 520 \text{ nm}^2$  sur la caméra.

Le résultat de ces mesures est présenté figure 4.12.

Le coefficient d’augmentation est le ratio entre l’intensité après optimisation sur l’intensité avant optimisation. L’augmentation est représentée en fonction de la fraction surfacique. Les optimisations ont été faites sur 5 points. Ne sont pris en compte que les points où l’optimisation a eu lieu. Parfois, l’optimisation a lieu légèrement à côté de la zone à optimiser. Dans ce cas, la mesure n’est pas prise en compte.

On voit aux valeurs extrémales de fraction surfacique des valeurs assez faible du coefficient d’augmentation et une nette augmentation autour d’une fraction surfacique de 0,7-0,75. Or, les modes les plus étendus sont pour une fraction surfacique autour de 0,6. Cela suggère donc que la zone de fraction surfacique où les modes sont les plus étendus n’est pas forcément la plus apte à fournir un contrôle efficace. Les mesures du chapitre



**Figure 4.13** – Mesure du coefficient d’augmentation du signal d’une zone étendue à côté de la zone cible en fonction de la fraction surfacique.

précédent permettent d’apporter une explication supplémentaire : le nombre de modes disponibles est plus faible autour d’une fraction surfacique de 0,6. Ce qui pourrait expliquer que le maximum d’optimisation n’est pas atteint pour une fraction surfacique de 0,6. Dans notre cas, pour une valeur de f.f. (fraction surfacique) de 0,7-0,75, nous n’avons pas les modes les plus étendues mais il y en a plusieurs disponibles et cela permet une optimisation plus importante. Les résultats de l’expérience faite ici sont donc cohérents avec ceux du chapitre précédent.

La fraction surfacique la plus efficace pour le contrôle du champ proche serait donc légèrement après la percolation d’après nos mesures, et légèrement supérieur aussi à la zone d’étendue modale maximale.

Nous avons aussi vérifié que l’augmentation du signal local n’engendre pas une augmentation du signal total. Pour ce faire, j’ai mesuré le signal d’une grande zone à côté de la zone à optimiser et j’ai calculé l’augmentation du signal sur cette zone entre le début et la fin d’une optimisation. Le résultat est présenté figure 4.13. Nous constatons que ce signal ne présente pas d’augmentation, ce qui veut dire que l’augmentation mesurée dans la zone cible a bien été une augmentation locale du signal et non pas une augmentation du signal total.

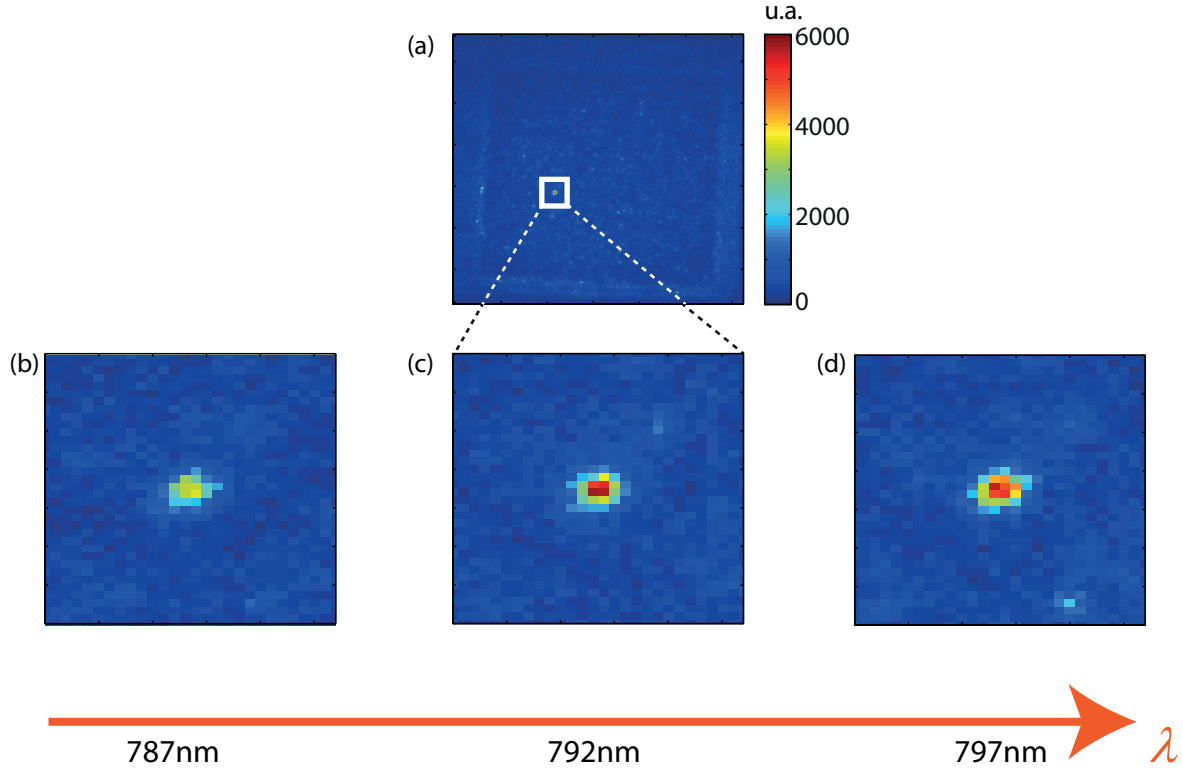
### 4.3.3 Une focalisation "spatiale"

La problématique est la suivante : la focalisation observée est-elle le résultat d’un contrôle spatial des modes ou bien le résultat d’un contrôle des modes spectraux ? Ou les deux ? Je vais maintenant présenter des résultats qui montrent que c’est un contrôle spatial des modes qui permet la focalisation.

Nous utilisons une source femtoseconde d’une largeur spectrale de 10nm environ. Si nous connaissions la largeur spectrale des modes, nous pourrions répondre à la question par ce biais mais celle-ci ne nous est pas accessible.

Nous savons de manière très générale que le champ électrique dans le domaine temporel





**Figure 4.14** – Optimisation à 792nm, puis variation de la longueur d'onde centrale de la source. (a) Image large de la zone où le SLM est imagé sur la surface, et focalisation. (c) Zoom de la zone focalisé à 792nm (b) la même zone, avec un laser centré à 787nm, et (d) avec un laser centré à 797nm

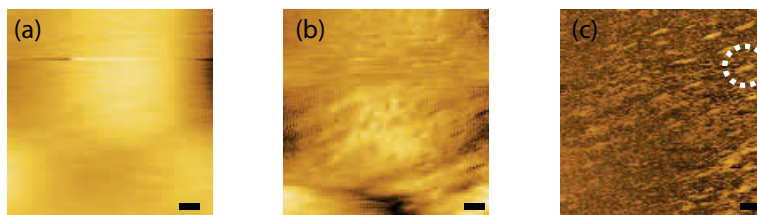
est relié par la transformée de Fourier aux composantes spectrales du champ électrique par la relation de Fourier [182] :

$$E(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \tilde{E}(\omega) e^{-i\omega t} \frac{d\omega}{2\pi} \quad (4.27)$$

On peut donc contrôler les modes spectraux pour focaliser temporellement. C'est en particulier vrai à travers des milieux plus compliqués comme les échantillons 3D diélectriques désordonnés. Cela a été montré expérimentalement en contrôlant les modes spectraux (grâce à une décomposition spectrale de la lumière par un réseau et d'une barrette SLM pour contrôler la phase de chaque raie spectrale) [88]. Mais dans ces milieux, cela va plus loin. Il a été montré [183] que les degrés spatiaux et temporels sont liés et sont manipulés simultanément. Expérimentalement, l'utilisation d'un SLM sur les degrés spatiaux du front d'onde suffit donc à contrôler temporellement les modes [90, 184]. A l'inverse, un contrôle uniquement spectral permet de contrôler spatialement les modes [88].

Dans ce contexte, pour avoir une information sur nos échantillons, nous avons optimisé la focalisation en un point avec le laser femtoseconde à une longueur d'onde centrale de 792nm. Puis nous avons décalé de  $\pm 5\text{nm}$  la longueur d'onde centrale pour évaluer le changement du coefficient d'augmentation du signal. Le résultat de cette analyse est visible sur la figure 4.14.

On constate que la focalisation, pour un motif sur le SLM constant, reste constante



**Figure 4.15** – Image de  $10 \times 10 \mu m^2$  d'un film désordonné à la percolation. (a) image du signal optique total (b) du signal SNOM de 1<sup>ère</sup> harmonique (c) du signal SNOM de 2<sup>ème</sup> harmonique. La barre d'échelle représente  $1 \mu m$

avec le changement de longueur d'onde. Si la focalisation disparaissait, cela voudrait dire que les modes spectraux sont très fins comparé à notre source et à la bande passante de l'échantillon. Cela voudrait dire que ce n'est pas seulement une focalisation des modes spatiaux, mais aussi des modes spectraux. Lors de la modification de la longueur d'onde centrale du laser, la puissance varie légèrement (313-343-347mW à 787-792-797nm). Je présente en Annexe C les figures avec la correction pour compenser la variation d'intensité et une analyse complémentaire.

Pour résumer, nous avons constaté que la focalisation persiste et donc que ce sont bien les modes spatiaux que nous contrôlons dans cette expérience.

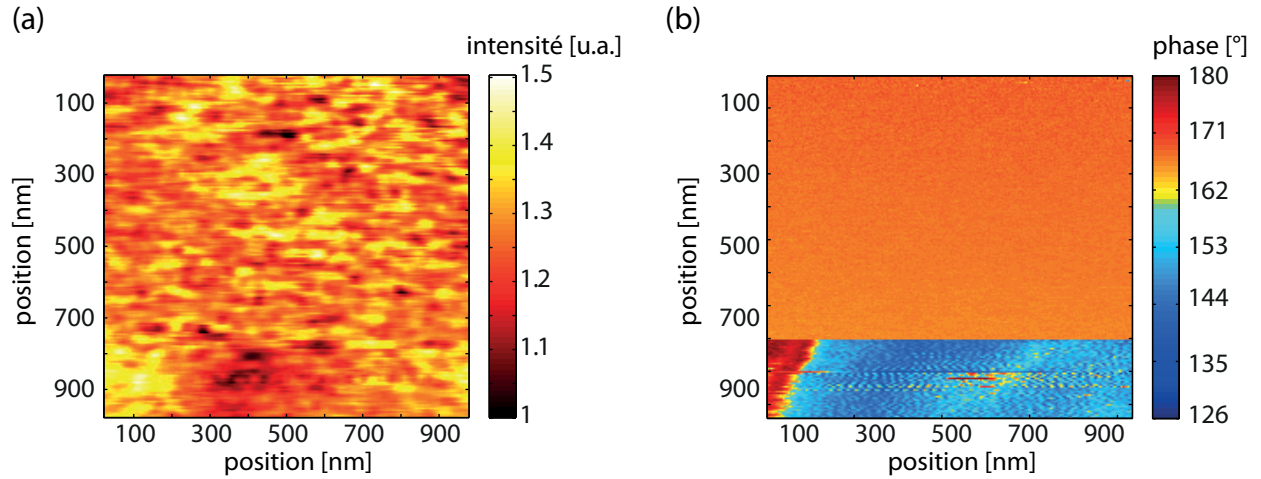
## 4.4 Utilisation du SNOM pour mesurer en champ proche

### 4.4.1 Mesure de hot-spots

En reprenant le set-up de microscopie de champ proche utilisé dans le chapitre 2, nous pouvons essayer d'aller plus loin sur la caractérisation des hot-spots pendant le contrôle. Voici une première image pour illustrer l'intérêt de la démodulation et de son avantage pour visualiser les structures de champ proche.

On peut voir sur la figure 4.15 trois images de  $10 \times 10 \mu m^2$  d'un échantillon désordonné autour de la percolation éclairé à 785nm. L'image (a) représente l'image de champ lointain c'est-à-dire l'image où le signal total qui arrive sur le photomultiplicateur est enregistré. On voit des zones assez grosses, où l'intensité varie lentement, sur une échelle de plusieurs microns. Sur l'image (b), nous voyons le signal SNOM de première harmonique (démodulation du signal optique à la fréquence d'oscillation de la pointe). On commence à distinguer des structures optiques plus fines, de l'ordre du micron. Enfin, l'image du signal SNOM démodulé à la deuxième harmonique (c) permet de distinguer des structures optiques très petites (de l'ordre d'une centaine de nanomètre). Néanmoins, le pas du déplacement, de 78 nm, ne permet pas de distinguer des structures plus fines. On peut néanmoins déjà percevoir l'intérêt de démoduler à des harmoniques élevées pour obtenir un signal de champ proche propre, qui a été observé et expliqué dans différents articles par ailleurs [131, 185].

En réduisant la taille du déplacement, on peut obtenir des images suffisamment résolues pour percevoir des structures optiques de quelques dizaines de nanomètres. On peut voir



**Figure 4.16** – Image SNOM de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  d'un film désordonné autour de la percolation (7nm de dépôt d'or). (a) Le signal est le signal de 1<sup>ère</sup> harmonique. J'ai appliqué un filtre qui lisse l'image sur 5 pixels, soit 25nm environ. L'intensité est normalisée sur la valeur la plus faible mesuré sur cette zone. (b) La phase du signal de 1<sup>ère</sup> harmonique, seule la zone du haut présente une grande stabilité de la phase lors de la mesure

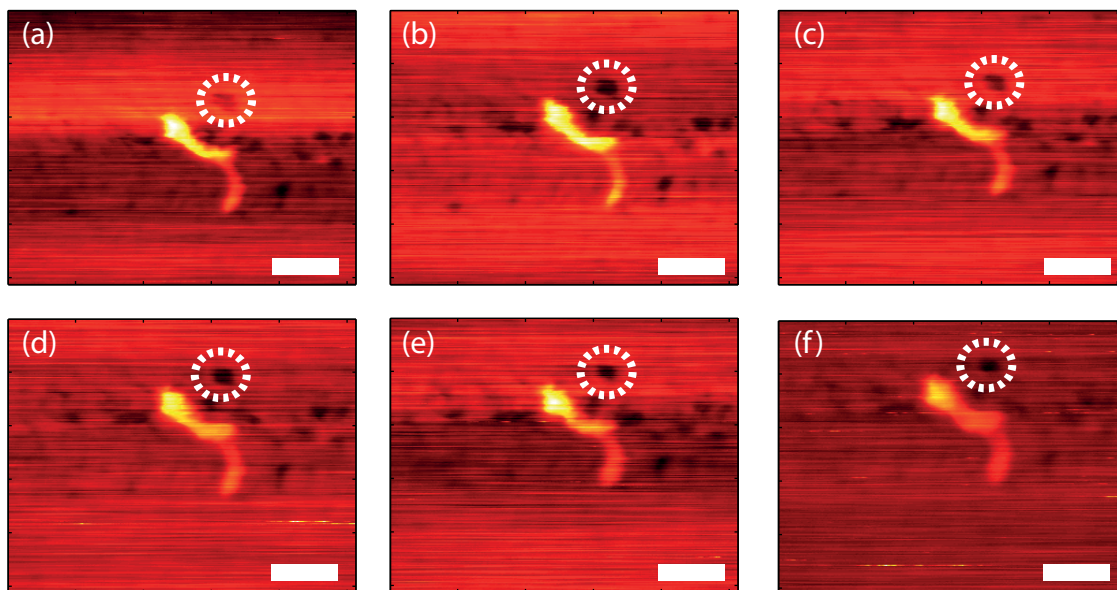
sur la figure 4.16 une image réalisée sur un échantillon proche de la percolation (7nm de dépôt). Le scan fait  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $208 \times 208$  pixels, soit un pas de 5nm environ. Cette image n'est pas l'image brute, mais une image où le plan moyen a été soustrait, puis un lissage sur  $5 \times 5 \text{ pixels}^2$  a été effectué. Cette opération est possible puisque la résolution de l'image SNOM est de l'ordre du rayon de la pointe, qui est autour de 20-50nm. En sachant que le pas de mesure est de 5nm, il est donc possible d'effectuer un lissage sans perdre en résolution. De plus, en ajoutant l'information sur la phase lors de la mesure, on constate que seule la partie supérieure est de bonne qualité, avec une phase relativement constante lors de la mesure.

On constate la présence de structure optique très sub- $\lambda$ . Ces zones sont appelés hot-spots, et sont localisés spatialement. Cela a déjà été observé [65] et discuté au chapitre 1 A. Mais l'obtention de ces images est un pré-requis pour pouvoir ensuite essayer d'optimiser un hot-spot. Cette image a été obtenue grâce à une stabilité correcte du système dont je vais maintenant discuter.

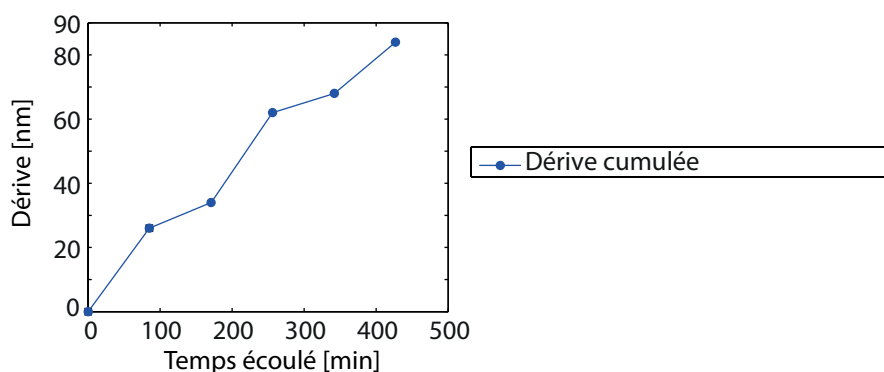
#### 4.4.2 Dérive mécanique

Nous avons vu qu'un des problèmes du montage était la stabilité lors de la mesure. En travaillant sur le renforcement du montage d'un point de vue mécanique et en créant un support d'échantillon adapté, j'ai pu améliorer ce point. Je présente figure 4.17 une série d'images de la même zone de mesure de  $256 \times 256$  pixels prises à la suite les unes des autres. Chaque image est réalisée en 85min. Je présente l'image de topographie corrigée par un plan ajusté, mais j'aurais aussi pu présenter l'image de la démodulation du signal optique à  $\Omega$  ou  $2\Omega$ , car l'effet que je souhaite montrer se voit sur toutes les images. J'ai choisi de montrer la topographie car le contraste y est meilleur.

On constate que l'image dérive suivant la direction y. J'ai souhaité avoir une information quantitative sur cette dérive. J'ai donc repéré manuellement les zones entourés par le



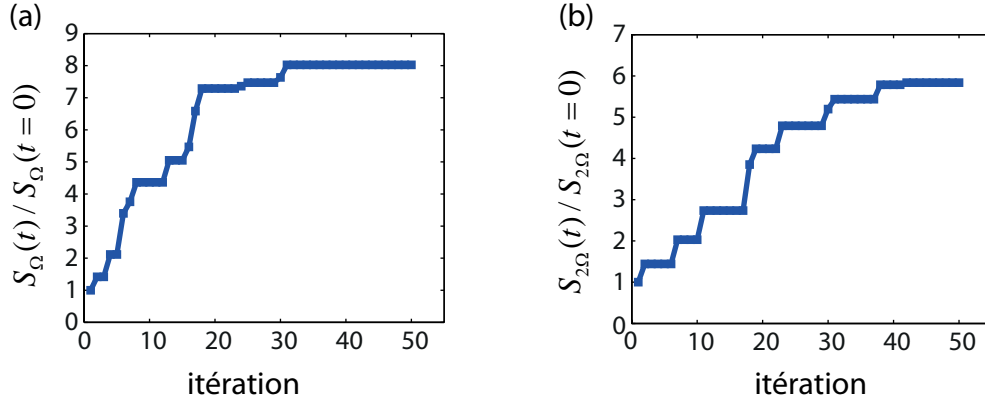
**Figure 4.17** – Image de la topographie d'un échantillon d'or désordonné. L'image fait 500x500nm, 256x256pixels, la barre d'échelle représente 100nm. Les images (a-f) sont les images consécutives de la même zone de l'échantillon. Pour mesurer la dérive, je me suis servi comme point de référence de la zone entourée par les ronds en pointillés.



**Figure 4.18** – Dérive cumulée de l'image entre les différents scans effectués

cerle en pointillé sur les figures 4.17(a-f). Je représente le résultat de cette dérive sur la figure 4.18. On mesure une dérive moyenne de 84nm sur 427min, mais la valeur pertinente est une dérive d'environ 14nm par scan de 256x256 pixels. Une analyse complémentaire pourrait servir à évaluer comment le nombre de pixels influe sur cette dérive, ainsi que la vitesse du balayage (ici 10s par ligne) mais j'ai choisi de présenter cette mesure qui est faite dans des conditions usuelles.

Cette dérive peut paraître faible mais si le scan est utilisé pour servir de rétroaction comme celui de la caméra EMCCD dans l'expérience précédente, cela s'avère compliqué d'optimiser le signal sur une zone fixe. Néanmoins, nos mesures montrent aussi une très faible dérive (8nm en 6 scans) selon la direction horizontale. Il faudra donc favoriser des scans 1D dans la direction horizontale.



**Figure 4.19** – Optimisation par la méthode des N phases du signal optique de champ proche (a) de première harmonique (b) de deuxième harmonique

#### 4.4.3 Contrôle du front d'onde couplé au montage SNOM

Nous avons vu dans les précédents paragraphes la possibilité de manipuler le front d'onde pour focaliser en champ proche sur les films désordonnés. Nous avons aussi vu que le montage SNOM nous permet de faire des mesures avec une résolution sub- $\lambda$  du champ proche. Je présente maintenant des résultats préliminaires de contrôle du champ proche.

L'expérience de champ proche a été légèrement modifiée par rapport au chapitre 2. Le laser n'est plus un laser continu mais un laser impulsionnel, le même que celui utilisé pour les mesures T.P.L.. L'objectif de collection est maintenant un x10, d'ouverture numérique 0,25. La fibre de collection a une taille de  $50 \mu m$  de cœur. L'échantillon choisi est celui avec un dépôt d'épaisseur équivalente massique de 7nm d'or. C'est un dépôt autour de la percolation. Le signal d'intérêt (signal à  $\Omega$  ou  $2\Omega$ ) est envoyé à l'ordinateur qui contrôle le SLM. En utilisant la méthode des N phases ( $N=10$ ), avec un regroupement sur le SLM de  $32 \times 32$  pixels, soit  $8 \times 8$  macro-pixels contrôlés, appliqué à la rétroaction du montage SNOM, j'ai pu optimiser le signal de champ proche. Je présente ici les résultats. Plus précisément, j'ai pu optimiser soit le signal à  $\Omega$ , soit celui à  $2\Omega$ , c'est-à-dire le signal de 1<sup>ère</sup> et de 2<sup>ème</sup> harmonique de la fréquence d'oscillation de la pointe. On peut voir sur la figure 4.19 l'évolution de l'augmentation du signal au fur et à mesure des itérations d'optimisation.

L'augmentation enregistrée lors de l'optimisation est attribuée à une augmentation plus complexe qu'une simple augmentation localisée sous la pointe. En effet, un scan 1D de la ligne où a été faite l'optimisation montre que le signal a augmenté sur toute la ligne. De plus, le signal de seconde harmonique est très bruité, ce qui ne permet pas un profil de bonne qualité.

Il y a plusieurs pistes pour améliorer le système :

- augmenter l'objectif d'illumination pour réduire la taille de l'image du SLM et ainsi augmenter la concentration d'énergie sur l'échantillon ;
- passer sur une fibre plus grosse, la encore pour augmenter le signal ;
- sans doute un apport conséquent pourrait être réalisé en changeant l'objectif de collection pour réduire le champ. Cela permettrait de diminuer le bruit, de diminuer le signal total collecté et d'augmenter le ratio signal démodulé / signal total. On

pourrait alors augmenter le taux d'amplification du photomultiplicateur et ainsi peut-être démoduler la seconde harmonique dans de meilleures conditions.

On pourrait aussi penser à répéter l'expérience présentée ci-dessus pour les différentes fractions surfaciques. Cela permettrait de voir l'effet de la fraction surfacique sur l'augmentation du signal de champ proche par manipulation du front d'onde. Néanmoins, cela requiert une grande attention puisqu'il faudra revenir faire un déplacement sur les différents échantillons dans les mêmes conditions pour avoir le droit de les comparer.



---

## Conclusion et Perspectives

---

Il est temps maintenant d'apporter une conclusion à ce travail de doctorat et de soulever les différents points qui restent à explorer.

De manière générale, mon travail a été centré sur le contrôle du front d'onde de milieux désordonnés, à la fois diélectrique et métal-diélectrique.

Dans un premier temps, j'ai choisi de travailler sur des milieux 3D diélectriques. Lorsque l'on éclaire cet échantillon avec un laser, on obtient la figure bien connue de speckle en champ lointain. Les grains de speckle sont limités à une taille minimale qui est la limite de diffraction. Pour arriver à dépasser cette limite, nous avons vu dans le premier chapitre qu'il est nécessaire d'aller en champ proche, c'est-à-dire à quelques nanomètres de la surface. Après avoir montré l'importance de l'état de surface en terme de rugosité, un travail a été effectué dans le deuxième chapitre pour créer un échantillon optimal, à la fois présentant une faible rugosité et une forte densité de particule diélectrique diffusante (ZnO). En utilisant un montage de microscopie de champ proche, j'ai pu mesurer la distribution spatiale de champ proche de ces échantillons. J'ai ensuite couplé ce montage à un dispositif de contrôle de front d'onde basé sur un modulateur spatial de lumière (SLM). J'ai pu voir un impact de la modulation de front d'onde mais le montage ne présentait pas une suffisamment bonne stabilité mécanique pour pouvoir faire de l'optimisation d'une zone de champ proche.

Dans un deuxième temps, j'ai travaillé sur des films métal-diélectriques. Un paramètre important de ces films est la fraction de métal en surface. Une valeur en particulier marque une transition importante entre des propriétés d'isolant et de conducteur électrique, la percolation. Une question ouverte au début de ma thèse était de savoir s'il était possible d'exercer un contrôle depuis une excitation en champ lointain pour modifier les structures optiques du champ proche. Cette question est adressée dans le troisième chapitre par l'étude de l'action d'une excitation en champ lointain sur la structure des modes optiques. Nous avons défini une grandeur qui nous permet de quantifier la distance sur laquelle nos excitations ont une influence sur la surface de l'échantillon, la longueur d'interaction. Nous avons aussi vu que la fraction surfacique joue un rôle important sur cette longueur. Plus précisément, elle est maximale pour une fraction surfacique proche de la percolation, et diminue de part et d'autre. Il existe des interactions de plusieurs microns à la surface



de ces échantillons et nous les avons mesurées. Après avoir constaté l'importance de la fraction surfacique et de grandes valeurs de longueurs d'interactions, nous avons décidé de faire une étude d'optimisation du champ proche en fonction de cette grandeur.

C'est dans le chapitre quatre que cette expérience est présentée. Pour avoir une information sur le champ proche, nous avons utilisé une technique non linéaire d'absorption à deux photons (TPL). Nous avons ensuite modulé le front d'onde incident aux films désordonnés de différentes fractions surfaciques et fait une étude de la valeur d'optimisation du signal. Nous avons alors pu focaliser en surface de l'échantillon, avec des valeurs d'augmentation qui peuvent atteindre un facteur supérieur à dix. Nous avons aussi montré que le maximum d'augmentation du signal n'est pas à la même position que le maximum de longueur d'interaction obtenu au chapitre précédent mais pour une fraction surfacique de métal légèrement supérieure. Nous avons aussi vérifié que le contrôle était de type spatial, en montrant qu'une variation de la longueur d'onde incidente ne changeait pas l'optimisation obtenue.

Le fait que les résultats du chapitre 3 et 4 soient différents est à priori normal. En effet, dans le chapitre 3, nous avons utilisé une technique microscopique linéaire, sensible donc aux modes propagatifs. La longueur d'interaction mesurée correspond donc à une information sur un sous-ensemble de modes qui existent en surface des échantillons. Dans le chapitre 4 par contre, la technique utilisée sonde le champ proche et est donc sensible à la fois aux modes propagatifs et non-propagatifs.

Néanmoins, il reste des travaux à accomplir pour mieux comprendre cette physique, en particulier sur le rôle de la fraction surfacique. On peut aussi se demander en terme statistique ce que signifie la variabilité des optimisations dans le quatrième chapitre. Autrement dit, peut-on focaliser en tout point de l'échantillon par un contrôle de front d'onde d'une excitation en champ lointain ? Les mesures que j'ai faite ne regroupent pas une assez grande quantité de mesure pour répondre avec certitude à cette question. Le contrôle du champ proche des films métalliques peut aussi ouvrir la voie à des utilisations comme l'excitation de molécules sur la surface dotée d'une grande sélectivité spatiale par exemple. Ensuite, grâce à l'amélioration de la stabilité du montage SNOM, il pourrait être tout à fait intéressant de faire des expériences d'optimisations de champ proche en utilisant les échantillons 3D diélectriques à la fois pour mieux connaître la physique sous-jacente et pour ses applications dans l'imagerie à haute résolution.

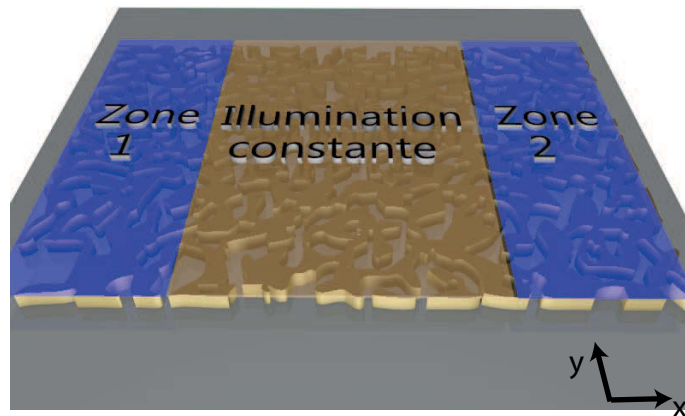
## ANNEXE A

---

### Système désordonné 2D métal-diélectrique, relation entre la variance du champ électrique et la variance de l'intensité

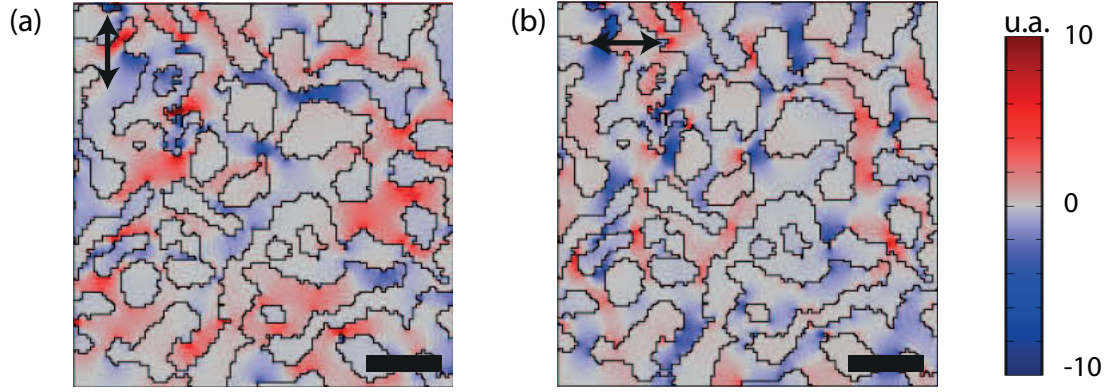
---

Dans cette annexe, nous allons développer le calcul décrivant le lien entre la variance en champ et en intensité pour l'expérience faite sur l'échantillon 2D désordonné métal-diélectrique.

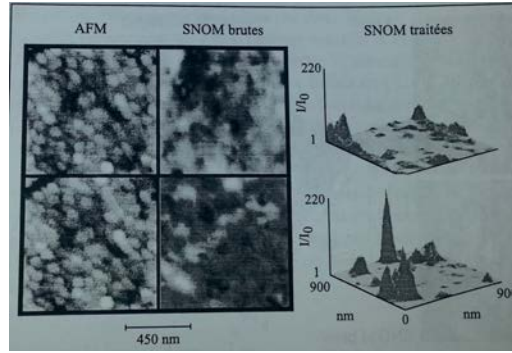


**Figure A.1**

La structure désordonnée est excitée avec un laser polarisé. Après avoir excité la surface, la polarisation d'entrée est perdue, et nous pouvons mesurer selon les deux directions de polarisations en sortie. La question est ensuite de savoir si ces deux polarisations sont indépendantes ou pas. Des mesures de champ proches effectuées par S. Ducourtieux pendant sa thèse (voir figure A.3) montrent que les champs résultants selon la polarisation parallèle et selon la polarisation perpendiculaire sont très différents. Pour appuyer cette mesure, j'ai effectué une simulation numérique avec Comsol sur une structure typique d'échantillon. L'excitation est une onde polarisée verticalement et je représente les champs  $E_x$  et  $E_y$



**Figure A.2** – Représentation des composantes du champ électrique diffusé par la surface après une excitation à 700nm, polarisée selon  $\vec{u}_y$  (a) Composante  $E_y$  (b) Composante  $E_x$ . La barre d'échelle fait 100nm.



**Figure A.3** – Images obtenues sur le film de 5,5nm pour une longueur d'onde de 780nm et pour des polarisations rectilignes croisées (première ligne : polarisation horizontale, seconde ligne : polarisation verticale. Tiré de la thèse de S. Ducourtieux

sur la figure A.2. Là encore on peut voir que les champs résultants sont différents selon la polarisation d'étude. Les composantes  $E_x$  et  $E_y$  sont indépendantes, je vais donc à partir de maintenant pour simplifier l'écriture ne travailler que sur la composante  $E_x$  et je la noterai  $E$  et nous verrons à la fin de la démonstration comment intégrer l'autre composante pour trouver le résultat recherché.

$$E(x, y) = E_{ref}(x, y) + E_{mod}(x, y) \quad (A.1)$$

où  $(x, y)$  sont les coordonnées dans la zone d'illumination constante sur l'échantillon (partie centrale de la figure A.1).  $E_{ref}(x, y)$  est le champ généré à  $(x, y)$  par la surface en ce point.  $E_{mod}(x, y)$  est dû au champ généré en tout point  $(x', y')$  sur le plan de l'échantillon et qui se propage jusqu'à  $(x, y)$ . En simplifiant  $I = \frac{\epsilon_0 c}{2} |E|^2$  par  $I = |E|^2$ , il découle :

$$I(x, y) = I_{ref}(x, y) + I_{mod}(x, y) + 2Re[E_{ref}(x, y) \cdot E_{mod}^*(x, y)] \quad (A.2)$$

En terme d'énergie, en un point  $(x, y)$  à l'intérieur de la zone d'illumination constante, la majeure partie provient de l'illumination de cette zone qui est lié au terme  $E_{ref}(x, y)$ . Le terme  $E_{mod}(x, y)$  est une grandeur qui en terme d'amplitude sera plus faible. En effet une grande partie de l'énergie qui est diffracté en  $(x, y)$  est lié à  $E_{ref}$  dans la zone autour de

$(x, y)$ , il n'en est pas de même pour l'énergie qui serait en  $(x', y')$  et qui devra se propager jusqu'à  $(x, y)$  (lié à  $E_{mod}(x, y)$ ) avant d'être diffracté. Cela se traduit par :

$$I_{mod}(x, y) \ll I_{ref}(x, y) \quad (\text{A.3})$$

Et donc :

$$I(x, y) = I_{ref}(x, y) + 2\text{Re}[E_{ref}(x, y).E_{mod}^*(x, y)] \quad (\text{A.4})$$

Calculons maintenant la variance temporelle de  $I(x, y)$  :

$$\text{var}[I(x, y)] = \text{var}[I_{ref}(x, y)] + \text{var}[2\text{Re}[E_{ref}(x, y).E_{mod}^*(x, y)]] + \text{cov}(I_{ref}(x, y), 2\text{Re}[E_{ref}(x, y).E_{mod}^*(x, y)]) \quad (\text{A.5})$$

Or :

- $I_{ref}(x, y)$  est constant dans le temps, on a  $\text{var}[I_{ref}(x, y)] = 0$
- $E_{mod}^*(x, y)$  est un terme dont l'origine est à un autre point que  $(x, y)$ , on suppose que ce terme et  $I_{ref}(x, y)$  sont indépendants. De plus comme  $E_{ref}(x, y)$  est constant dans le temps aussi,  $\text{cov}(I_{ref}(x, y), 2\text{Re}[E_{ref}(x, y).E_{mod}^*(x, y)]) = 0$ .

Et donc :

$$\text{var}[I(x, y)] = \text{var}[2\text{Re}[E_{ref}(x, y).E_{mod}^*(x, y)]] \quad (\text{A.6})$$

$$\text{var}[I(x, y)] = 2\text{var}[\text{Re}[E_{ref}(x, y).E_{mod}^*(x, y)]] \quad (\text{A.7})$$

Prenons  $E_{ref}(x, y) = E_0 e^{i\phi_0}$  et  $E_{mod}^*(x, y) = E_1(x, y, t) e^{-i\phi_1(x, y, t)}$ .

$$\text{var}[I(x, y)] = 2\text{var}[E_0 E_1(x, y, t) \cos(\phi_0 - \phi_1(x, y, t))] \quad (\text{A.8})$$

Sachant que  $\text{var}[XY] = \text{var}[X]\text{var}[Y] + \text{var}[X]E[Y]^2 + \text{var}[Y]E[X]^2$

$$\begin{aligned} \text{var}[I(x, y)]/2 &= \text{var}[E_0] \text{var}[E_1 \cos(\phi_0 - \phi_1(x, y, t))] \\ &\quad + \text{var}[E_0] E^2[E_1(x, y, t) \cos(\phi_0 - \phi_1(x, y, t))] \\ &\quad + \text{var}[E_1(x, y, t) \cos(\phi_0 - \phi_1(x, y, t))] E^2[E_0] \end{aligned} \quad (\text{A.9})$$

$\text{var}[E_0] = 0$  car  $E_0$  est constant en fonction du temps, on a :

$$\text{var}[I(x, y)]/2 = \text{var}[E_1(x, y, t) \cos(\phi_0 - \phi_1(x, y, t))] E^2[E_0] \quad (\text{A.10})$$

$$\begin{aligned} \text{var}[I(x, y)]/2 &= \text{var}[E_1(x, y, t) \cos(\phi_0 - \phi_1(x, y, t))] E^2[E_0] \\ &= \text{var}[\text{Re}[E_{mod}^*(x, y, t) e^{i\phi_0}]] E^2[E_0] \\ &= \text{var}[\text{Re}[E_{mod}^*(x, y, t) e^{i\phi_0}]] < I_{ref}(x, y) > \\ &= \text{var}[\text{Re}[E_{mod}^*(x, y, t) e^{i\phi_0}]] < I(x, y) > \end{aligned} \quad (\text{A.11})$$

Dans l'équation A.11, nous avons utilisé l'égalité  $< I_{ref}(x, y) > = < I(x, y) >$ . Pour démontrer, cette égalité, partons de l'équation A.4 :

$$I(x, y) = I_{ref}(x, y) + 2\text{Re}[E_{ref}(x, y).E_{mod}^*(x, y)] \quad (\text{A.12})$$

- $E_{ref}(x, y)$  est constant par rapport au temps
- $\langle Re[E_{ref}(x, y).E_{mod}^*(x, y)] \rangle = 0$  car  $E_{mod}^*(x, y)$  est un terme dont la phase est distribué sur  $[0, 2\pi]$

D'où finalement

$$\langle I_{ref}(x, y) \rangle = \langle I(x, y) \rangle, \quad (\text{A.13})$$

et donc :

$$var[Re[E_{mod}^*(x, y, t)e^{i\phi_0}]] = \frac{var[I(x, y)]}{2 \langle I(x, y) \rangle}. \quad (\text{A.14})$$

Le terme  $e^{i\phi_0}$  rajoute juste une phase arbitraire à  $E_{mod}^*(x, y, t)$ . Cela revient à changer la référence de la phase, et n'influe donc pas sur la variance d'où :

$$var[Re[E_{mod}^*(x, y, t)]] = \frac{var[I(x, y)]}{2 \langle I(x, y) \rangle} \quad (\text{A.15})$$

Nous avons utilisé la convention d'écriture du champ électrique sous forme d'exponentielle. Le vrai champ électrique est la partie réelle du champ en notation complexe. Donc l'équation précédente où  $E_{mod}^*(x, y, t)$  est le champ en notation complexe peut être réécrite :

$$var[E_{mod}(x, y, t)] = \frac{var[I(x, y, t)]}{2 \langle I(x, y) \rangle} \quad (\text{A.16})$$

où cette fois  $E_{mod}(x, y, t)$  est le champ électrique réel.

Pour simplifier les calculs, tout ce que j'ai démontré ci-dessus n'est que la composante selon  $x$  du champ. Nous avons en réalité :  $\vec{E} = \vec{E}_x + \vec{E}_y$  avec  $E_x$  et  $E_y$  indépendants et équivalents. Pour tenir compte des deux composantes, nous pouvons écrire que :

$$\begin{aligned} var[E_{mod}(x, y, t)] &= var[E_{mod,x}(x, y, t)] + var[E_{mod,y}(x, y, t)] \\ &= 2.var[E_{mod,x}(x, y, t)] \end{aligned}$$

Soit :

$$\boxed{var[E_{mod}(x, y, t)] = \frac{var[I(x, y, t)]}{\langle I(x, y) \rangle}} \quad (\text{A.17})$$

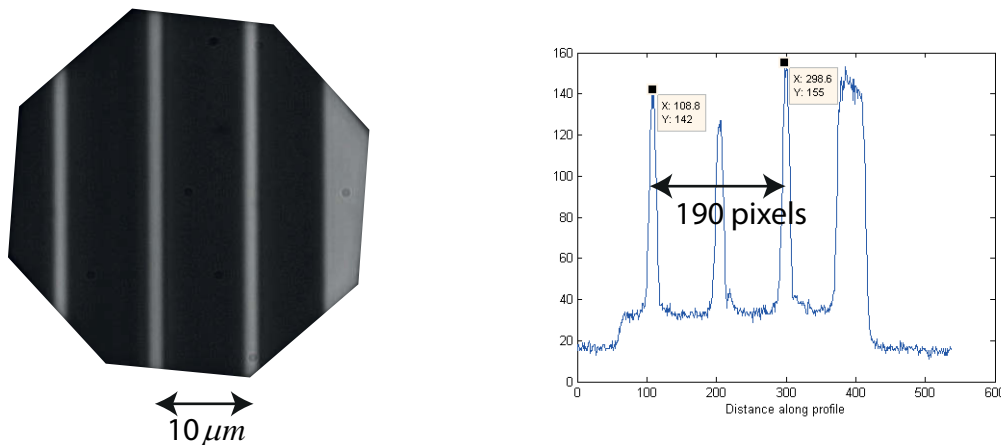
## Calibration du système d'imagerie dans le chapitre 3

Dans le chapitre 3, les calculs de variance et de corrélation nécessitent d'avoir calibré le système optique. Je présente dans cette annexe les moyens mis en œuvre pour effectuer cette calibration.

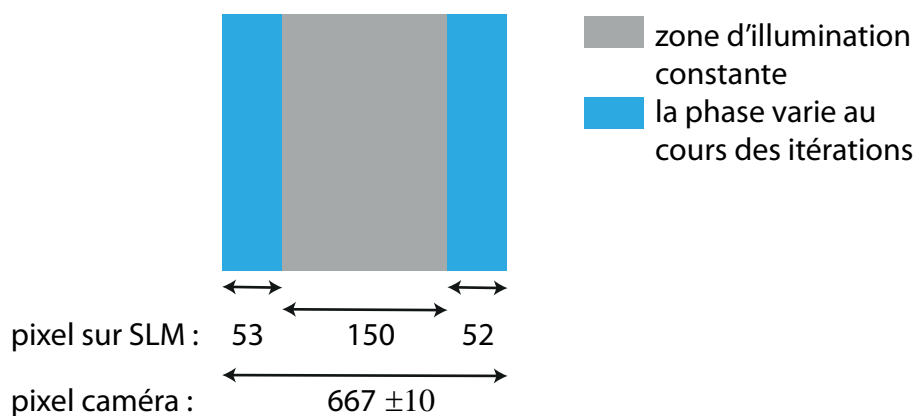
Pour commencer, pour calibrer spatialement le système, j'ai utilisé une grille Thorlabs graduée par pas de  $10\ \mu m$ . Je présente sur la figure B.1 l'image obtenue par la caméra de cette grille. Pour  $20\ \mu m$  sur la caméra, nous avons 190 pixels, soit 1 pixel camera = 105nm en réalité.

Par ailleurs, sur la figure B.2, j'ai représenté l'analyse d'une image mesurée par la caméra lorsque l'on image le SLM sur la surface (expérience typique du chapitre 3). Cela nous permet de connaître le rapport entre un pixel de la caméra et un pixel du SLM. On mesure une valeur de 2,6.

Par curiosité, nous pouvons aussi estimer le grandissement de la première partie du montage (image du SLM sur la surface). La zone active du SLM a une taille de  $7,68 \times 7,68\ mm^2$ . La taille de son image sur la surface est de  $667 \times 667\ pixels^2$  soit  $70 \times 70\ \mu m^2$ . Le



**Figure B.1** – (a) image par la caméra CCD de la mire à graduation élémentaire de  $10\ \mu m$  (b) une coupe de l'image



**Figure B.2** – Analyse d'une image du SLM obtenue sur la camera

grandissement de la première partie du montage est donc de 110.

---

## Influence de la longueur d'onde sur la focalisation sur les films désordonnés 2D métal-diélectrique

---

Dans le chapitre 4, nous avons vu que le contrôle était un contrôle spatial des modes et non pas un contrôle spectral. Les mesures réalisées pour arriver à cette conclusion sont détaillées dans cette annexe.

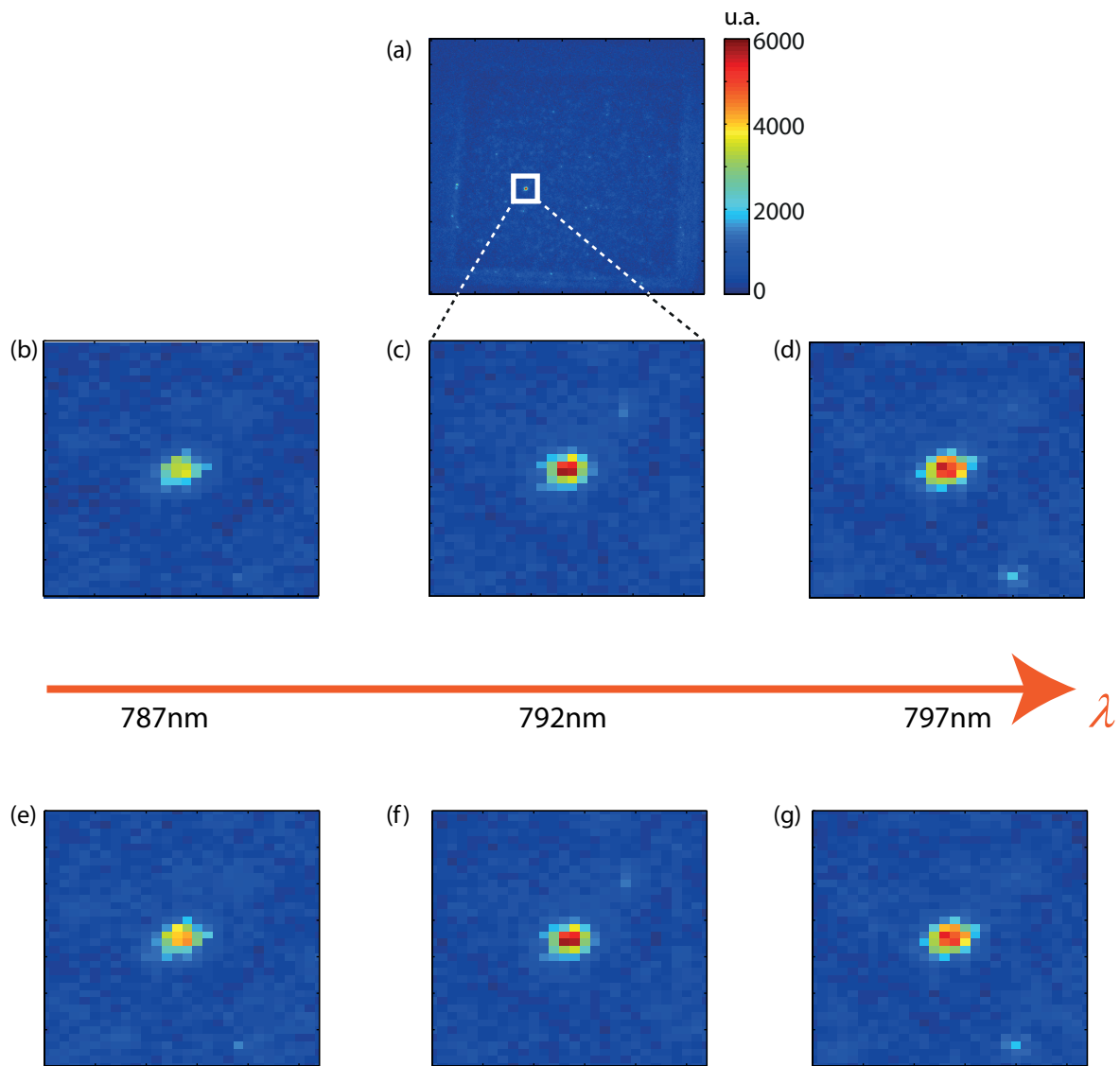
Dans un premier temps, j'ai focalisé (figure C.1(a) et (c)) avec un laser dont la longueur d'onde centrale est 792nm. Après avoir changé la longueur d'onde centrale de -5 et +5 nm, on obtient les figures (b) et (d). Ce changement de longueur d'onde entraîne une modification de la puissance  $P$  du laser, dont on peut tenir compte. Pour ce faire, puisque le signal TPL est proportionnel à l'intensité au carré, je vais corriger l'intensité des pixels par le ratio  $(P_{792nm}/P_{787nm})^2$  sur la figure C.1(e) ou  $(P_{792nm}/P_{797nm})^2$  sur la figure C.1(f).

On constate que cela rapproche les valeurs d'intensité vers celles obtenues à 792nm, la référence. La différence qui persiste entre les images peut avoir différentes origines : la largeur du mode spectrale est large, certes, mais finie. On voit donc peut-être une légère influence de cette taille finie. Une autre raison peut être que le masque de déphasage à 792nm n'est plus exactement le même à 787 et 797nm. En effet, le SLM est  $\lambda$ -dépendant.

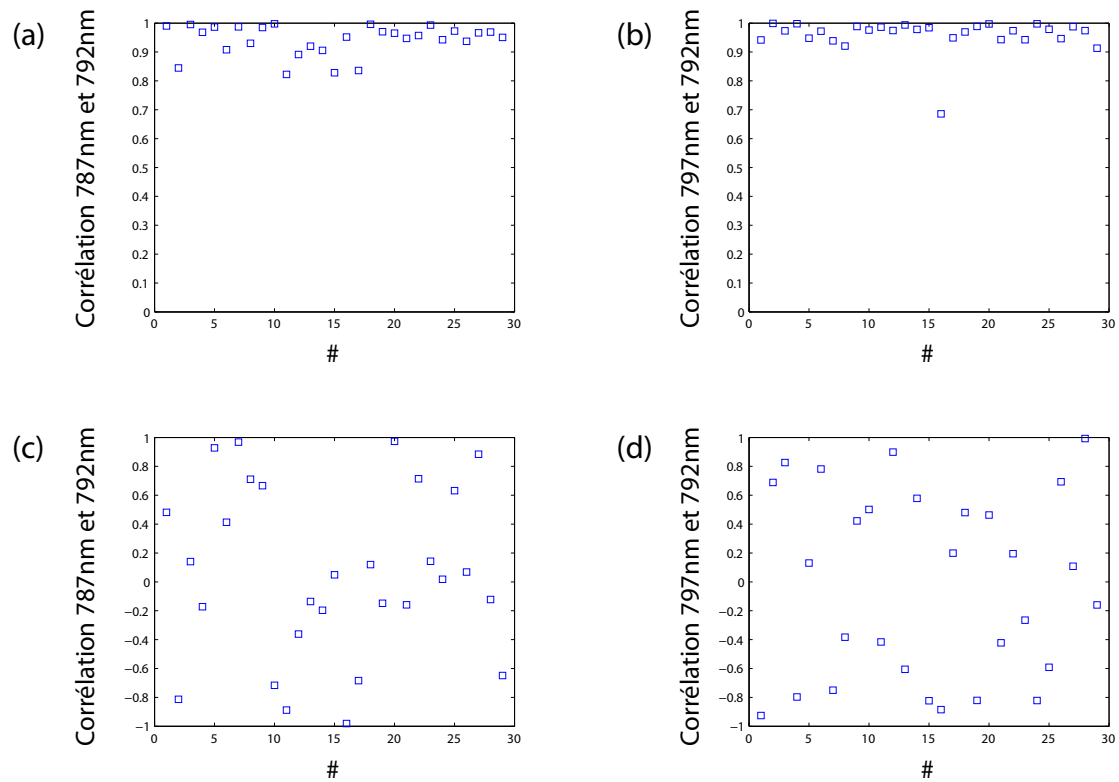
Pour aller plus loin sur la comparaison des variations du à la longueur d'onde, on peut caractériser la zone d'optimisation entre une longueur d'onde et la référence à 792nm en calculant la corrélation. Pour donner de la robustesse aux mesures, j'ai répété 29 fois la mesure sur les trois longueurs d'ondes. Cela permet de présenter la corrélation entre la zone de 2x2 pixels de la zone d'optimisation de l'image  $\{i\}$  et la même zone sur l'image de référence à 792nm. Les résultats sont présentés sur la figure C.2 (a) et (b).

Nous voyons donc que la valeur des différentes corrélations est très proche de 1. Bien sûr, cela n'est pas dû à la différence visible d'intensité (cf figures C.1 (e-g)). En complément, j'ai aussi tracé sur C.2 (c) et (d) la corrélation d'une zone de 2x2 à une position quelconque. Cette position est choisi aléatoirement, mais est la même pour toutes les images analysées bien sûr. On constate que ces zones ne sont pas corrélées car les valeurs de corrélations fluctuent entre -1 et 1. Cela peut être dû au fait que ce sont des zones où le signal est très





**Figure C.1** – Optimisation à 792nm, puis variation de la longueur d'onde centrale de la source. (a) Image large de la zone où le SLM est imagé sur la surface, et focalisation. (c) Zoom de la zone focalisé à 792nm (b) la même zone, avec un laser centré sur 787nm, et (d) 797nm. (e-g) sont les images relatives à (b-d) en tenant compte de la modification de puissance de laser dû au changement de longueur d'onde



**Figure C.2**

faible, sans hot-spot et donc que la mesure se heurte au bruit.



---

## Références

---

- [1] N Garcia, AZ Genack, and AA Lisiansky. Measurement of the transport mean free path of diffusing photons. *Physical Review B*, 46(22), 1992.
- [2] R. Sapienza, P. Bondareff, R. Pierrat, B. Habert, R. Carminati, and N. F. van Hulst. Long-Tail Statistics of the Purcell Factor in Disordered Media Driven by Near-Field Interactions. *Physical Review Letters*, 106(16) :163902, April 2011.
- [3] H.C. van de Hulst. *Light Scattering by Small Particles*. Dover Publication, Inc. New York, 1981.
- [4] Craig F. Bohren and Donald R. Huffman. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*.
- [5] D. Courjon and C. Bainier. *Le champ proche optique, théorie et applications*. Springer, 2001.
- [6] T. Chen-To. *Dyadic green functins in electromagnetic theory*. Institute of Electrical & Electronics Engineers, 1994.
- [7] Lukas Novotny and Bert Hecht. *Principles of Nano-Optics*. Cambridge University Press, 2008.
- [8] P. Sheng. *Introduction to Wave Scattering, Localisation, and Mesoscopic Phenomena*. Academic Press, New York, 1985.
- [9] R. Pierrat and R. Carminati. Spontaneous decay rate of a dipole emitter in a strongly scattering disordered environment. *Physical Review A*, 81(6) :10–13, June 2010.
- [10] S. Chandrasekhar. *Radiative Transfer*. Dover Publications, 1960.
- [11] J. Goodman. *Statistical Optics*. Wiley, 1985.
- [12] R. Carminati. Subwavelength spatial correlations in near-field speckle patterns. *Physical Review A*, 81(5) :1–5, May 2010.
- [13] J. E. Sipe. New Green-function formalism for surface optics. *JOSA B*, 4(4) :481–489, 1987.
- [14] B. Gjonaj, J. Aulbach, P. M. Johnson, A. P. Mosk, L. Kuipers, and A. Lagendijk. Focusing and Scanning Microscopy with Propagating Surface Plasmons. *Physical Review Letters*, 110(26) :266804, June 2013.

- [15] PE Wolf and Georg Maret. Weak localization and coherent backscattering of photons in disordered media. *Physical review letters*, 55(24) :2696–2699, 1985.
- [16] M Van Albada and Ad Lagendijk. Observation of weak localization of light in a random medium. *Physical review letters*, 55(24) :2692–2695, 1985.
- [17] MP van Albada, MB van der Mark, and Ad Lagendijk. Observation of weak localization of light in a finite slab : Anisotropy effects and light path classification. *Physical review letters*, 58(4) :361–364, 1987.
- [18] G Maret. Optical coherent backscattering by an experimental study random media : an experimental study. *J. Phys. France*, 49 :63–75, 1988.
- [19] AZ Genack. Optical transmission in disordered media. *Physical review letters*, 58(20), 1987.
- [20] JX Zhu, DJ Pine, and DA Weitz. Internal reflection of diffusive light in random media. *Physical Review A*, 44(6), 1991.
- [21] Nathan Curry, Pierre Bondareff, Mathieu Leclercq, Niek F Van Hulst, Riccardo Sapienza, Sylvain Gigan, and Samuel Grésillon. Direct determination of diffusion properties of random media from speckle contrast. *Optics letters*, 36(17) :3332–4, September 2011.
- [22] D.J. Durian. Influence of boundary reflection and refraction on diffusive photon transport. *Physical Review E*, 50(2) :857–866, 1994.
- [23] MS Patterson, B Chance, and BC Wilson. Time resolved reflectance and transmittance for the non-invasive measurement of tissue optical properties. *Appl. Opt*, 28(12) :2331–2336, 1989.
- [24] I Langmuir and L. Tonks. Oscillations in ionized gases. *Physical Review*, 33, August 1929.
- [25] D Bohm and D Pines. A collective description of electron interactions. I. Magnetic interactions. *Physical Review*, 82(1949), 1951.
- [26] D Pines and D Bohm. A collective description of electron interactions : II. Collective vs individual particle aspects of the interactions. *Physical Review*, 85 :338–353, 1952.
- [27] Dxvtn Bohm and D Pines. A collective description of electron interactions : III. Coulomb interactions in a degenerate electron gas. *Physical Review*, 92(3), 1953.
- [28] RH Ritchie. Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, 184, 1957.
- [29] CJ Powell and JB Swan. Origin of the characteristic electron energy losses in aluminum. *Physical Review*, 115(4), 1959.
- [30] H Raether. *Surface plasmons on smooth surfaces*. 1988.
- [31] A. Drezet, A. Hohenau, D. Koller, A. Stepanov, H. Ditlbacher, B. Steinberger, F.R. Aussenegg, A. Leitner, and J.R. Krenn. Leakage radiation microscopy of surface plasmon polaritons. *Materials Science and Engineering : B*, 149(3) :220–229, April 2008.
- [32] PB Johnson and RW Christy. Optical constants of the noble metals. *Physical Review B*, 1318(1970), 1972.

- [33] Pierre Berini. Plasmon-polariton waves guided by thin lossy metal films of finite width : Bound modes of asymmetric structures. *Physical Review B*, 63(12) :125417, March 2001.
- [34] A Otto. Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection. *Zeitschrift für Physik*, 410 :398–410, 1968.
- [35] E. Kretschmann and H. Raether. Radiative decay of non radiative surface plasmons excited by light(Surface plasma waves excitation by light and decay into photons applied to nonradiative modes). *Zeitschrift Fuer Naturforschung, Teil A*, 23 :2135, 1968.
- [36] A Otto and W Sohler. Modification of the total reflection modes in a dielectric film by one metal boundary. *Optics Communications*, 3(4) :254–258, 1971.
- [37] RH Ritchie, ET Arakawa, JJ Cowan, and RN Hamm. Surface-plasmon resonance effect in grating diffraction. *Physical Review Letters*, 21(22), 1968.
- [38] U. Schröter and D. Heitmann. Surface-plasmon-enhanced transmission through metallic gratings. *Physical Review B*, 58(23) :15419–15421, December 1998.
- [39] WL Barnes, Alain Dereux, and TW Ebbesen. Surface plasmon subwavelength optics. *Nature*, 424(August) :824–830, 2003.
- [40] Rashid Zia, Mark D Selker, Peter B Catrysse, and Mark L Brongersma. Geometries and materials for subwavelength surface plasmon modes. *Journal of the Optical Society of America. A, Optics, image science, and vision*, 21(12) :2442–6, December 2004.
- [41] C Ropers, C C Neacsu, T Elsaesser, M Albrecht, M B Raschke, and C Lienau. Grating-coupling of surface plasmons onto metallic tips : a nanoconfined light source. *Nano letters*, 7(9) :2784–8, September 2007.
- [42] Eloise Devaux, Thomas W. Ebbesen, Jean-Claude Weeber, and Alain Dereux. Launching and decoupling surface plasmons via micro-gratings. *Applied Physics Letters*, 83(24) :4936, 2003.
- [43] Joachim R Krenn and F.R. Aussenegg. Nanooptik mit metallischen Strukturen. *Physik Journal*, 3 :39–45, 2002.
- [44] WR Holland and DG Hall. Surface-plasmon dispersion relation : Shifts induced by the interaction with localized plasma resonances. *Physical Review B*, 27(12), 1983.
- [45] Jean-Claude Weeber, Alain Dereux, Christian Girard, Joachim Krenn, and Jean-Pierre Goudonnet. Plasmon polaritons of metallic nanowires for controlling sub-micron propagation of light. *Physical Review B*, 60(12) :9061–9068, September 1999.
- [46] S.A Maier. *Plasmonics : fundamentals and applications*. 2007.
- [47] U. Kreibig and M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. 1995.
- [48] L B Scaffardi, N Pellegrini, O De Sanctis, and J O Tocho. Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy. *Nanotechnology*, 16(1) :158–163, January 2005.
- [49] F. Hubenthal, C. Hendrich, and F. Trager. Damping of the localized surface plasmon polariton resonance of gold nanoparticles. *Applied Physics B*, 100(1) :225–230, June 2010.

- [50] K Kolwas and A Derkachova. Damping rates of surface plasmons for particles of size from nano-to micrometers ; reduction of the nonradiative decay. *arXiv*, 2012.
- [51] Prashant K Jain, Kyeong Seok Lee, Ivan H El-Sayed, and Mostafa A El-Sayed. Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition : applications in biological imaging and biomedicine. *The journal of physical chemistry. B*, 110(14) :7238–48, April 2006.
- [52] M A van Dijk, A L Tchegbotareva, M Orrit, M Lippitz, S Berciaud, D Lasne, L Cognet, and B Lounis. Absorption and scattering microscopy of single metal nanoparticles. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 8(30) :3486–95, August 2006.
- [53] Mark Stockman, Sergey Faleev, and David Bergman. Localization versus Delocalization of Surface Plasmons in Nanosystems : Can One State Have Both Characteristics? *Physical Review Letters*, 87(16) :167401, September 2001.
- [54] A. Cazé, R. Pierrat, and R. Carminati. Radiative and non-radiative local density of states on disordered plasmonic films. *Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications*, 10(4) :339–344, October 2012.
- [55] Arthur Losquin, Sophie Camelio, David Rossouw, Mondher Besbes, Frédéric Pailloux, David Babonneau, Gianluigi A. Botton, Jean-Jacques Greffet, Odile Stéphan, and Mathieu Kociak. Experimental evidence of nanometer-scale confinement of plasmonic eigenmodes responsible for hot spots in random metallic films. *Physical Review B*, 88(11) :115427, September 2013.
- [56] S. Berthier. *Optique des milieux composites*. Polytechni edition, 1993.
- [57] J. C. M. Garnett. Colours in Metal Glasses and in Metallic Films. *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 203(359-371) :385–420, January 1904.
- [58] Von D.A.G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen substanzen. *Annalen der Physik.*, page 636, 1935.
- [59] Vladimir Shalaev and Andrey Sarychev. Nonlinear optics of random metal-dielectric films. *Physical Review B*, 57(20) :13265–13288, May 1998.
- [60] VM Shalaev and MI Stockman. Optical properties of fractal clusters (susceptibility, surface enhanced Raman scattering by impurities). *Sov. Phys. JETP*, 1987.
- [61] VM Shalaev, MI Stockman, and R Botet. Resonant excitations and nonlinear optics of fractals. *Physica A : Statistical Mechanics and . . .*, 185 :181–186, 1992.
- [62] AV Butenko, VM Shalaev, and MI Stockman. Fractals : giant impurity nonlinearities in optics of fractal clusters. . . *D Atoms, Molecules and Clusters*, 1988.
- [63] VM Shalaev and MI Stockman. Fractals : optical susceptibility and giant Raman scattering. *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, 1988.
- [64] MI Stockman, TF George, and VM Shalaev. Field work and dispersion relations of excitations on fractals. *Physical Review B*, 1991.
- [65] S. Grésillon, L. Aigouy, a. Boccara, J. Rivoal, X. Quelin, C. Desmarest, P. Gadenne, V. Shubin, a. Sarychev, and V. Shalaev. Experimental Observation of Localized Optical Excitations in Random Metal-Dielectric Films. *Physical Review Letters*, 82(22) :4520–4523, May 1999.

- [66] R.F. Harrington. *Field Computations by Moment Methods*. 1992.
- [67] Stéphanie Buil, Julien Laverdant, Bruno Berini, Pierre Maso, Jean-Pierre Hermier, and Xavier Quélin. FDTD simulations of localization and enhancements on fractal plasmonics nanostructures. *Optics express*, 20(11) :11968–75, May 2012.
- [68] U. K. Chettiar, P. Nyga, M. D. Thoreson, A. V. Kildishev, V. P. Drachev, and V. M. Shalaev. FDTD modeling of realistic semicontinuous metal films. *Applied Physics B*, 100(1) :159–168, March 2010.
- [69] J. Aubineau. *PhD thesis, University of Versailles Saint-Quentin (2005)*. PhD thesis, Université de Versailles Saint-Quentin, 2005.
- [70] A.N. Lagarkov, K.N. Rozanov, A.K. Sarychev, and N.A. Simonov. Experimental and theoretical study of metal-dielectric percolating films at microwaves. *Physica A : Statistical Mechanics and its Applications*, 241(1-2) :199–206, July 1997.
- [71] S. Ducourtieux, V. Podolskiy, S. Grésillon, S. Buil, B. Berini, P. Gadenne, a. Boccara, J. Rivoal, W. Bragg, K. Banerjee, V. Safonov, V. Drachev, Z. Ying, a. Sarychev, and Vladimir Shalaev. Near-field optical studies of semicontinuous metal films. *Physical Review B*, 64(16) :165403, September 2001.
- [72] R. C. Word, J. Fitzgerald, and R. Konenkamp. Photoelectron emission control with polarized light in plasmonic metal random structures. *Applied Physics Letters*, 99(4) :041106, 2011.
- [73] Hu Cang, Anna Labno, Changgui Lu, Xiaobo Yin, Ming Liu, Christopher Glad-den, Yongmin Liu, and Xiang Zhang. Probing the electromagnetic field of a 15-nanometre hotspot by single molecule imaging. *Nature*, 469(7330) :385–8, January 2011.
- [74] A. Cazé, R. Pierrat, and R. Carminati. Spatial Coherence in Complex Photonic and Plasmonic Systems. *Physical Review Letters*, 110(6) :063903, February 2013.
- [75] Richard A Muller and Andrew Buffington. Real time correction of atmospherically degraded telescope images through image sharpening. *J. of the Optical Society of America*, 64(9), 1974.
- [76] J.L. Beuzit, L. Demailly, E. Gendron, P. Gigan, F. Lacombe, D. Rouan, and F. Eischenhauer. Adaptive optics on a 3.6 meter telescope. *Experimental Astronomy*, 7(4) :285–292, 1997.
- [77] J. W. Hardy. *Adaptive optics for astronomical telescopes*. 1998.
- [78] Martin J Booth, Mark A A Neil, Rimas Juskaitis, and Tony Wilson. Adaptive aberration correction in a confocal microscope. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 99(9) :5788–92, April 2002.
- [79] Delphine Débarre, Edward J Botcherby, Tomoko Watanabe, Shankar Srinivas, Martin J Booth, and Tony Wilson. Image based adaptive optics for two-photon microscopy. 34(16) :2495–2497, 2009.
- [80] I M Vellekoop and a P Mosk. Focusing coherent light through opaque strongly scattering media. *Optics letters*, 32(16) :2309–11, August 2007.
- [81] Donald B Conkey, Albert N Brown, Antonio M Caravaca-Aguirre, and Rafael Piestun. Genetic algorithm optimization for focusing through turbid media in noisy environments. *Optics express*, 20(5) :4840–9, February 2012.



- [82] S. M. Popoff, G. Lerosey, R. Carminati, M. Fink, A. C. Boccara, and S. Gigan. Measuring the Transmission Matrix in Optics : An Approach to the Study and Control of Light Propagation in Disordered Media. *Physical Review Letters*, 104(10) :1–4, March 2010.
- [83] Sébastien Popoff. *Contrôle spatio-temporel de la lumière en milieux complexes*. PhD thesis, 2011.
- [84] Tomas Cizmar, Michael Mazilu, and Kishan Dholakia. In situ wavefront correction and its application to micromanipulation. 4(May), 2010.
- [85] Chia-lung Hsieh, Ye Pu, Rachel Grange, and Demetri Psaltis. Digital phase conjugation of second harmonic radiation emitted by nanoparticles in turbid media. *Optics Express*, 18(12) :533–537, 2010.
- [86] Sébastien Popoff, Geoffroy Lerosey, Mathias Fink, Albert Claude Boccara, and Sylvain Gigan. Image transmission through an opaque material. *Nature Communications*, 1(6) :1–5, September 2010.
- [87] I M Vellekoop, A Lagendijk, and A P Mosk. Exploiting disorder for perfect focusing. *Nature Photonics*, 4(February) :320–322, 2010.
- [88] David J McCabe, Ayhan Tajalli, Dane R Austin, Pierre Bondareff, Ian A Walmesley, Sylvain Gigan, and Béatrice Chatel. Spatio-temporal focusing of an ultrafast pulse through a multiply scattering medium. *Nature communications*, 2(May) :447, January 2011.
- [89] Ying Min Wang, Benjamin Judkewitz, Charles A Dimarzio, and Changhuei Yang. Deep-tissue focal fluorescence imaging with digitally time-reversed ultrasound-encoded light. *Nature communications*, 3(May) :928, January 2012.
- [90] AP Mosk, A Lagendijk, G Lerosey, and M Fink. Controlling waves in space and time for imaging and focusing in complex media. *Nature photonics*, 6(May) :283–292, 2012.
- [91] Micha Nixon, Ori Katz, Eran Small, Yaron Bromberg, Asher A. Friesem, Yaron Silberberg, and Nir Davidson. Real-time wavefront shaping through scattering media by all-optical feedback. *Nature Photonics*, 7(11) :919–924, October 2013.
- [92] E. G. Van Putten, D. Akbulut, J. Bertolotti, W. L. Vos, A. Lagendijk, and A. P. Mosk. Scattering Lens Resolves Sub100 nm Structures with Visible Light. *Physical Review Letters*, 106(19) :193905, May 2011.
- [93] Ori Katz, Eran Small, and Yaron Silberberg. Looking around corners and through thin turbid layers in real time with scattered incoherent light. *Nature Photonics*, 6(8) :549–553, July 2012.
- [94] Irene Fernandez-Cuesta, Rasmus Bundgaard Nielsen, Alexandra Boltasseva, Xavier Borriese, Francesc Perez-Murano, and Anders Kristensen. V-groove plasmonic waveguides fabricated by nanoimprint lithography. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 25(6) :2649, 2007.
- [95] S. Graells, R. Alcubilla, G. Badenes, and R. Quidant. Growth of plasmonic gold nanostructures by electron beam induced deposition. *Applied Physics Letters*, 91(12) :121112, 2007.

- [96] L Martín-Moreno, F J García-Vidal, H J Lezec, K M Pellerin, T Thio, J B Pendry, and T W Ebbesen. Theory of extraordinary optical transmission through subwavelength hole arrays. *Physical review letters*, 86(6) :1114–7, March 2001.
- [97] Koray Aydin, Vivian E Ferry, Ryan M Briggs, and Harry A Atwater. Broadband polarization-independent resonant light absorption using ultrathin plasmonic super absorbers. *Nature communications*, 2 :517, January 2011.
- [98] Maria Becker, Wayne Cheng-Wei Huang, Herman Batelaan, Elisabeth J. Smythe, and Federico Capasso. Measurement of the ultrafast temporal response of a plasmonic antenna. *Annalen der Physik*, 525(1-2) :L6–L11, February 2013.
- [99] Tanya Hutter, Fu Min Huang, Stephen R. Elliott, and Sumeet Mahajan. Near-Field Plasmonics of an Individual Dielectric Nanoparticle above a Metallic Substrate. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(15) :7784–7790, April 2013.
- [100] R Jin, Y Cao, C A Mirkin, K L Kelly, G C Schatz, and J G Zheng. Photoinduced conversion of silver nanospheres to nanoprisms. *Science (New York, N.Y.)*, 294(5548) :1901–3, November 2001.
- [101] Yugang Sun and Younan Xia. Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles. *Science (New York, N.Y.)*, 298(5601) :2176–9, December 2002.
- [102] H. G. Craighead and G. a. Niklasson. Characterization and optical properties of arrays of small gold particles. *Applied Physics Letters*, 44(12) :1134, 1984.
- [103] MW Wefers and KA Nelson. Programmable Phase and Amplitude Femtosecond Pulse shaping. *Optics letters*, 18(23) :2032–2034, 1993.
- [104] Mark Stockman, Sergey Faleev, and David Bergman. Coherent Control of Femtosecond Energy Localization in Nanosystems. *Physical Review Letters*, 88(6) :1–4, January 2002.
- [105] Mark Stockman, David Bergman, and Takayoshi Kobayashi. Coherent control of nanoscale localization of ultrafast optical excitation in nanosystems. *Physical Review B*, 69(5) :1–10, February 2004.
- [106] Maxim Durach, Anastasia Rusina, Mark I Stockman, and Keith Nelson. Toward full spatiotemporal control on the nanoscale. *Nano letters*, 7(10) :3145–9, October 2007.
- [107] Martin Aeschlimann, Michael Bauer, Daniela Bayer, Tobias Brixner, F Javier García de Abajo, Walter Pfeiffer, Martin Rohmer, Christian Spindler, and Felix Steeb. Adaptive subwavelength control of nano-optical fields. *Nature*, 446(7133) :301–4, March 2007.
- [108] Xiangting Li and Mark Stockman. Highly efficient spatiotemporal coherent control in nanoplasmonics on a nanometer-femtosecond scale by time reversal. *Physical Review B*, 77(19) :195109, May 2008.
- [109] Mathias Fink. Time Reversed Acoustics. *Physics Today*, 50(3) :34, 1997.
- [110] G. Lerosey, J. de Rosny, a. Tourin, a. Derode, G. Montaldo, and M. Fink. Time Reversal of Electromagnetic Waves. *Physical Review Letters*, 92(19) :193904, May 2004.
- [111] Giorgio Volpe, Sudhir Cherukulappurath, Roser Juanola Parramon, Gabriel Molina-Terriza, and Romain Quidant. Controlling the optical near field of nanoantennas

- with spatial phase-shaped beams. *Nano letters*, 9(10) :3608–11, October 2009.
- [112] Jorg Baumgartl, Sebastian Kosmeier, Michael Mazilu, Edward T. F. Rogers, Nikolay I. Zheludev, and Kishan Dholakia. Far field subwavelength focusing using optical eigenmodes. *Applied Physics Letters*, 98(18) :181109, 2011.
- [113] Sebastian Kosmeier, Anna Chiara De Luca, Svetlana Zolotovskaya, Andrea Di Falco, Kishan Dholakia, and Michael Mazilu. Coherent control of plasmonic nanoantennas using optical eigenmodes. *Scientific reports*, 3 :1808, January 2013.
- [114] Bergin Gjonaj, Jochen Aulbach, Patrick M Johnson, Allard P Mosk, L Kuipers, and A Lagendijk. Active spatial control of plasmonic fields. *Nature Photonics*, 5(June), 2011.
- [115] U. Durig, D. W. Pohl, and F. Rohner. Near-field optical-scanning microscopy. *Journal of Applied Physics*, 59(10) :3318, 1986.
- [116] D. W. Pohl, W. Denk, and M. Lanz. Optical stethoscopy : Image recording with resolution  $\lambda/20$ . *Applied Physics Letters*, 44(651), 1984.
- [117] E.H. Synge. XXXVIII. A suggested method for extending microscopic resolution into the ultra-microscopic region. *Philosophical Magazine Series 7*, 6(35), 1928.
- [118] L. Novotny. *The History of Near-Field Optics*, volume 50. 2007.
- [119] S I Bozhevolnyi. Near-field optical microscopy of localized excitations on rough surfaces : influence of a probe. *Journal of microscopy*, 194(Pt 2-3) :561–566, 1999.
- [120] Aitzol Garcia-Etxarri, Isabel Romero, F. Garcia de Abajo, Rainer Hillenbrand, and Javier Aizpurua. Influence of the tip in near-field imaging of nanoparticle plasmonic modes : Weak and strong coupling regimes. *Physical Review B*, 79(12) :125439, March 2009.
- [121] U. Ch. Fischer. Submicrometer aperture in a thin metal film as a probe of its microenvironment through enhanced light scattering and fluorescence. *Journal of the Optical Society of America B.*, 3(10) :1239–1244, 1986.
- [122] R Bachelot, P Gleyzes, and A. C Boccara. Reflection-mode scanning near-field optical microscopy using an apertureless metallic tip. *Applied optics*, 36(10) :2160–70, April 1997.
- [123] F. Zenhausern, M. P. O’Boyle, and H. K. Wickramasinghe. Apertureless near-field optical microscope. *Applied Physics Letters*, 65(13) :1623, 1994.
- [124] F. Zenhausern, Y. Martin, and H. K. Wickramasinghe. Scanning interferometric apertureless microscopy : optical imaging at 10 angstrom resolution. *Science*, 269(5227) :1083–1085, 1995.
- [125] Alpan Bek, Ralf Vogelgesang, and Klaus Kern. Apertureless scanning near field optical microscope with sub-10 nm resolution. *Review of Scientific Instruments*, 77(4) :043703, 2006.
- [126] Heinrich Frey, Susanne Witt, Karin Felderer, and Reinhard Guckenberger. High-Resolution Imaging of Single Fluorescent Molecules with the Optical Near-Field of a Metal Tip. *Physical Review Letters*, 93(20) :200801, November 2004.

- [127] Norihiko Hayazawa, Yasushi Inouye, Zouheir Sekkat, and Satoshi Kawata. Metalized tip amplification of near-field Raman scattering. *Optics Communications*, 183 :333–336, 2000.
- [128] Taro Ichimura, Shintaro Fujii, Prabhat Verma, Takaaki Yano, Yasushi Inouye, and Satoshi Kawata. Subnanometric Near-Field Raman Investigation in the Vicinity of a Metallic Nanostructure. *Physical Review Letters*, 102(18) :186101, May 2009.
- [129] R Zhang, Y Zhang, Z C Dong, S Jiang, C Zhang, L G Chen, L Zhang, Y Liao, J Aizpurua, Y Luo, J L Yang, and J G Hou. Chemical mapping of a single molecule by plasmon-enhanced Raman scattering. *Nature*, 498(7452) :82–6, June 2013.
- [130] Alexandre Bouhelier, Michael R. Beversluis, and Lukas Novotny. Near-field scattering of longitudinal fields. *Applied Physics Letters*, 82(25) :4596, 2003.
- [131] R. Esteban, R. Vogelgesang, and K. Kern. Tip-substrate interaction in optical near-field microscopy. *Physical Review B*, 75(19) :195410, May 2007.
- [132] A. Cvitkovic, N. Ocelic, and R. Hillenbrand. Analytical model for quantitative prediction of material contrasts in scattering-type near-field optical microscopy. *Optics express*, 15(14) :8550–65, July 2007.
- [133] Ross E. Larsen and H. Metiu. Resolution and polarization in apertureless near-field microscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 114(15) :6851, 2001.
- [134] Lukas Novotny and Stephan J Stranick. Near-field optical microscopy and spectroscopy with pointed probes. *Annual review of physical chemistry*, 57 :303–31, January 2006.
- [135] A. Bouhelier, M. Beversluis, A. Hartschuh, and L. Novotny. Near-Field Second-Harmonic Generation Induced by Local Field Enhancement. *Physical Review Letters*, 90(1) :013903, January 2003.
- [136] Ch Hafner. *The Generalized Multiple Multipole Technique for Computational Electromagnetics*. 1990.
- [137] Bernhard Knoll and Fritz Keilmann. Enhanced dielectric contrast in scattering-type scanning near-field optical microscopy. *Optics communications*, (August) :321–328, 2000.
- [138] Arthur Babuty, Karl Joulain, Pierre-Olivier Chapuis, Jean-Jacques Greffet, and Yannick De Wilde. Blackbody Spectrum Revisited in the Near Field. *Physical Review Letters*, 110(14) :146103, April 2013.
- [139] Markus B. Raschke and Christoph Lienau. Apertureless near-field optical microscopy : Tip-sample coupling in elastic light scattering. *Applied Physics Letters*, 83(24) :5089, 2003.
- [140] L. Greusard. *Etude en champ proche de sources plasmoniques actives dans le proche infrarouge et méthode d'imagerie basée sur l'action d'un champ électromagnétique sur une pointe*. PhD thesis, 2013.
- [141] L. Aigouy, Y. De Wilde, and C. Frétnigny. *Les nouvelles microscopies - A la découverte du nanomonde*. Belin edition, 2006.
- [142] L Novotny and C Hafner. Light propagation in a cylindrical waveguide with a complex, metallic, dielectric function. *Physical review E*, 50(5), 1994.

- [143] H. Bethe. Theory of Diffraction by Small Holes. *Physical Review*, 66(7-8) :163–182, October 1944.
- [144] C. J. Bouwkamp. On Bethe’s theory of diffraction by small holes. *Philips Res. Rep*, 5(5) :321–332, 1950.
- [145] CJ Bouwkamp. Diffraction theory. *Reports on progress in physics*, 35, 1954.
- [146] A. Drezet, J. Woehl, and S. Huant. Diffraction by a small aperture in conical geometry : Application to metal-coated tips used in near-field scanning optical microscopy. *Physical Review E*, 65(4) :046611, April 2002.
- [147] S. Ducourtieux. *Microscopie optique en champ proche sans ouverture : développement d’un instrument et application à l’étude de nanostructures*. PhD thesis, 2001.
- [148] B. Hecht, H. Bielefeldt, Y. Inouye, D. W. Pohl, and L. Novotny. Facts and artifacts in near-field optical microscopy. *Journal of Applied Physics*, 81(6) :2492, 1997.
- [149] S. Massenot, J. Grandidier, A. Bouhelier, G. Colas des Francs, L. Markey, J.-C. Weeber, A. Dereux, J. Renger, M. U. Gonzalez, and R. Quidant. Polymer-metal waveguides characterization by Fourier plane leakage radiation microscopy. *Applied Physics Letters*, 91(24) :243102, 2007.
- [150] J. Grandidier, S. Massenot, G. des Francs, A. Bouhelier, J.-C. Weeber, L. Markey, A. Dereux, J. Renger, M. Gonzalez, and R. Quidant. Dielectric-loaded surface plasmon polariton waveguides : Figures of merit and mode characterization by image and Fourier plane leakage microscopy. *Physical Review B*, 78(24) :245419, December 2008.
- [151] S.P. Frisbie, C.J. Regan, A. Krishnan, C. Chesnutt, J. Ajimo, A.A. Bernussi, and L. Grave de Peralta. Characterization of polarization states of surface plasmon polariton modes by Fourier-plane leakage microscopy. *Optics Communications*, 283(24) :5255–5260, December 2010.
- [152] J Grandidier, G Colas Des Francs, S Massenot, A Bouhelier, L Markey, J-C Weeber, and A Dereux. Leakage radiation microscopy of surface plasmon coupled emission : investigation of gain-assisted propagation in an integrated plasmonic waveguide. *Journal of microscopy*, 239(2) :167–72, August 2010.
- [153] A Hohenau, J R Krenn, A Drezet, O Mollet, S Huant, C Genet, B Stein, and T W Ebbesen. Surface plasmon leakage radiation microscopy at the diffraction limit. *Optics express*, 19(25) :25749–62, December 2011.
- [154] JJ Burke, GI Stegeman, and T Tamir. Surface-polariton-like waves guided by thin, lossy metal films. *Physical Review B*, 33(8), 1986.
- [155] Alexandre Bouhelier and G P Wiederrecht. Surface plasmon rainbow jets. *Optics letters*, 30(8) :884–6, April 2005.
- [156] K. Seal, D. Genov, a. Sarychev, H. Noh, V. Shalaev, Z. Ying, X. Zhang, and H. Cao. Coexistence of Localized and Delocalized Surface Plasmon Modes in Percolating Metal Films. *Physical Review Letters*, 97(20) :206103, November 2006.
- [157] K. Seal, a. Sarychev, H. Noh, D. Genov, a. Yamilov, V. Shalaev, Z. Ying, and H. Cao. Near-Field Intensity Correlations in Semicontinuous Metal-Dielectric Films. *Physical Review Letters*, 94(22) :226101, June 2005.

- [158] E T Gawlinski and H.E. Stanley. Continuum percolation in two dimensions : Monte Carlo tests of scaling and universality for non-interacting discs. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 14(8) :L291, 1981.
- [159] B. Lorenz, I Orgzall, and H O Heuer. Universality and cluster structures in continuum models of percolation with two different radius distributions. *Journal of Physics A : Mathematical and General*, 26(18) :4711, 1993.
- [160] John Quintanilla and Robert Ziff. Asymmetry in the percolation thresholds of fully penetrable disks with two different radii. *Physical Review E*, 76(5) :051115, November 2007.
- [161] L Zekri and R Bouamrane. Localization and absorption of the local field in two-dimensional composite metal-dielectric films at the percolation threshold. *Journal of Physics : Condens. Matter*, 12 :283–291, 2000.
- [162] Dentcho Genov, Andrey Sarychev, and Vladimir Shalaev. Plasmon localization and local field distribution in metal-dielectric films. *Physical Review E*, 67(5) :056611, May 2003.
- [163] B Kramer and A MacKinnon. Localization : theory and experiment. *Reports on Progress in Physics*, 1469, 1993.
- [164] V. Krachmalnicoff, E. Castanié, Y. De Wilde, and R. Carminati. Fluctuations of the Local Density of States Probe Localized Surface Plasmons on Disordered Metal Films. *Physical Review Letters*, 105(18) :183901, October 2010.
- [165] Yan Liu, J I Dadap, David Zimdars, and Kenneth B Eisenthal. Study of Interfacial Charge-Transfer Complex on TiO<sub>2</sub> Particles in Aqueous Suspension by Second-Harmonic Generation. 103 :2480–2486, 1999.
- [166] L. Schneider, H.J. Schmid, and W. Peukert. Influence of particle size and concentration on the second-harmonic signal generated at colloidal surfaces. *Applied Physics B*, 87(2) :333–339, March 2007.
- [167] B. Schürer, S. Wunderlich, C. Sauerbeck, U. Peschel, and W. Peukert. Probing colloidal interfaces by angle-resolved second harmonic light scattering. *Physical Review B*, 82(24) :241404, December 2010.
- [168] CK Chen, A.R.B. de Castro, and Y.R. Shen. Surface enhanced second harmonic generation. *Physical review letters*, 46(2), 1981.
- [169] A. Leitner. Second-harmonic generation in metal island films consisting of oriented silver particles of low symmetry. *Mol. Phys.*, 70(2) :197–207, 1990.
- [170] Mario Agio and Andrea Alu. *Optical Antennas*. Cambridge University Press, 2013.
- [171] GT Boyd, ZH Yu, and YR Shen. Photoinduced luminescence from the noble metals and its enhancement on roughened surfaces. *Physical Review B*, 33(12), 1986.
- [172] Michael Beversluis, Alexandre Bouhelier, and Lukas Novotny. Continuum generation from single gold nanostructures through near-field mediated intraband transitions. *Physical Review B*, 68(11) :115433, September 2003.
- [173] Petru Ghenuche, Sudhir Cherukulappurath, Tim H. Taminiau, Niek F. van Hulst, and Romain Quidant. Spectroscopic Mode Mapping of Resonant Plasmon Nanoantennas. *Physical Review Letters*, 101(11) :116805, September 2008.

- [174] T. Hanke, G. Krauss, D. Träutlein, B. Wild, R. Bratschitsch, and a. Leitenstorfer. Efficient Nonlinear Light Emission of Single Gold Optical Antennas Driven by Few-Cycle Near-Infrared Pulses. *Physical Review Letters*, 103(25) :257404, December 2009.
- [175] P. Biagioni, M. Celebrano, M. Savoini, G. Grancini, D. Brida, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, L. Duò, B. Hecht, G. Cerullo, and M. Finazzi. Dependence of the two-photon photoluminescence yield of gold nanostructures on the laser pulse duration. *Physical Review B*, 80(4) :045411, July 2009.
- [176] Sviatlana Viarbitskaya, Alexandre Teulle, Renaud Marty, Jadab Sharma, Christian Girard, Arnaud Arbouet, and Erik Dujardin. Tailoring and imaging the plasmonic local density of states in crystalline nanoprisms. *Nature materials*, 12(5) :426–32, May 2013.
- [177] A. McLeod, A. Weber-Bargioni, Z. Zhang, S. Dhuey, B. Harteneck, J. B. Neaton, S. Cabrini, and P. James Schuck. Nonperturbative Visualization of Nanoscale Plasmonic Field Distributions via Photon Localization Microscopy. *Physical Review Letters*, 106(3) :037402, January 2011.
- [178] Kohei Imura, Tetsuhiko Nagahara, and Hiromi Okamoto. Near-Field Two-Photon-Induced Photoluminescence from Single Gold Nanorods and Imaging of Plasmon Modes. *J. Phys. Chem. B*, 109 :13214–13220, 2005.
- [179] Ch Girard, T David, C Chicanne, A Mary, G. Colas Des Francs, E Bourillot, J.-C Weeber, and A Dereux. Imaging surface photonic states with a circularly polarized tip. *Europhysics Letters (EPL)*, 68(6) :797–803, December 2004.
- [180] Giorgio Volpe, Gabriel Molina-Terriza, and Romain Quidant. Deterministic Sub-wavelength Control of Light Confinement in Nanostructures. *Physical Review Letters*, 105(21) :216802, November 2010.
- [181] Christian Girard. Near fields in nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, 68(8) :1883–1933, August 2005.
- [182] Antoine Monmayrant, Sébastien Weber, and Béatrice Chatel. A newcomer’s guide to ultrashort pulse shaping and characterization. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(10) :103001, May 2010.
- [183] Fabrice Lemoult, Geoffroy Lerosey, Julien de Rosny, and Mathias Fink. Manipulating Spatiotemporal Degrees of Freedom of Waves in Random Media. *Physical Review Letters*, 103(17) :173902, October 2009.
- [184] Jochen Aulbach, Bergin Gjonaj, Patrick M. Johnson, Allard P. Mosk, and Ad Lagendijk. Control of Light Transmission through Opaque Scattering Media in Space and Time. *Physical Review Letters*, 106(10) :103901, March 2011.
- [185] M. Labardi, S. Patane, and M. Allegrini. Artifact-free near-field optical imaging by apertureless microscopy. *Applied Physics Letters*, 77(5) :621, 2000.
- [186] Joanna M. Atkin and Markus B. Raschke. Optical spectroscopy goes intramolecular. *Nature*, 498 :44–45, 2013.
- [187] U. Durig, D. W. Pohl, and F. Rohner. Near field optical scanning microscopy. *Journal of Applied Physics*, 59(10) :3318–3327, 1986.

- [188] S Feng, Charles Kane, PA Lee, and AD Stone. Correlations and fluctuations of coherent wave transmission through disordered media. *Physical review letters*, 61(7) :834–837, 1988.
- [189] T Feurer, Joshua C Vaughan, and Keith A Nelson. Spatiotemporal coherent control of lattice vibrational waves. *Science (New York, N.Y.)*, 299(5605) :374–7, January 2003.
- [190] I Freund, M Rosenbluh, and S Feng. Memory effects in propagation of optical waves through disordered media. *Physical review letters*, 61(20) :2328–2331, November 1988.
- [191] John David Jackson. *Classical Electrodynamics*. John David Jackson, 1998.
- [192] Hyun Woo Kihm, Jineun Kim, Sukmo Koo, Jaesung Ahn, Kwangjun Ahn, Kwanggeol Lee, Namkyoo Park, and Dai-Sik Kim. Optical magnetic field mapping using a subwavelength aperture. *Optics express*, 21(5) :5625–33, March 2013.
- [193] J. R. Krenn, G. Schider, W. Rechberger, B. Lamprecht, a. Leitner, F. R. Aussenegg, and J. C. Weeber. Design of multipolar plasmon excitations in silver nanoparticles. *Applied Physics Letters*, 77(21) :3379, 2000.
- [194] Mi Stockman, Ln Pandey, and Tf George. Inhomogeneous localization of polar eigenmodes in fractals. *Physical review. B, Condensed matter*, 53(5) :2183–2186, February 1996.